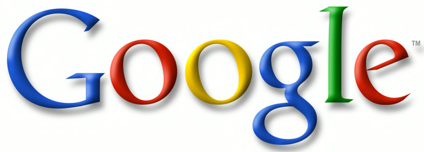
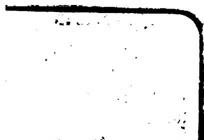








Grundriss der Chemie

für den

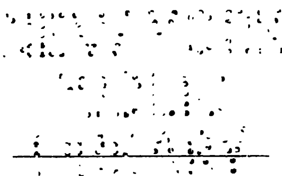
Unterricht an höheren Lehranstalten

von

Dr. Fr. Rüdorff,
Professor an der Friedrichs-Werderschen Gewerbeschule in Berlin.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten und einer Spectraltafel.

Fünfte, verbesserte Auflage.



Berlin, 1874.
Verlag von J. Guttentag (D. Collin).

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die günstige Aufnahme, welche der vorliegende Grundriss der Chemie, dessen erste Auflage im Frühjahr 1868 erschien, gefunden hat, macht das Erscheinen einer zweiten Auflage schon nach kurzer Frist nöthig und mag den besten Beweis dafür liefern, dass die Einführung der neueren Ansichten der Chemie in die Schule auch in weiteren Kreisen als unabweisliches Bedürfniss empfunden ist. Das Büchlein, welches den Zweck hat, dem Schüler beim ersten Unterricht in der Chemie als Leitfaden zu dienen, setzt voraus, dass die darin besprochenen Gegenstände und Erscheinungen, so weit als möglich durch Belegstücke und Experimente erläutert werden. Ich bin bestrebt gewesen, aus dem überaus umfangreichen Material die wichtigsten Erscheinungen und Grundsätze der Chemie in einfacher und für die Zöglinge unserer höheren Lehranstalten fasslicher Form zusammenzustellen. Da das Buch vorzugsweise zum Gebrauch der Schüler beim Unterricht bestimmt ist, so mussten die Versuche mehr angedeutet, als bis ins kleinste Detail beschrieben werden.

Der Umfang des ausgewählten Stoffes ist namentlich in der anorganischen Chemie ein solcher, dass derselbe in der für den chemischen Unterricht festgesetzten Zeit in der Regel wird absolvirt werden können, dagegen habe ich geglaubt, die organische Chemie in weiterem Umfange, als das Bedürfniss der Schule es erfordert, bieten zu müssen, dem Lehrer die Auswahl der Kapitel überlassend, welche er für seine besonderen Zwecke am geeignetsten zur Besprechung hält. Diejenigen Elemente und Verbindungen, welche entweder wegen ihrer Seltenheit oder geringen anderweitigen Beziehungen nicht Gegenstand des Unterrichts sein können, sind vollständig übergangen oder doch nur dem Namen nach erwähnt.

Bei der Reihenfolge der besprochenen Gegenstände ist besonders auf den gleichzeitig stattfindenden Unterricht in der Physik Rücksicht genommen. In dem vorliegenden Grundriss fehlt die in den meisten Lehrbüchern der Chemie übliche Einleitung chemisch-physikalischen Inhalts, da die dort besprochenen Gegenstände an dieser Stelle kaum verständlich sind. Die zum Verständniss der chemischen Erscheinungen unumgänglich nöthigen Sätze aus der Physik werden als bekannt vorausgesetzt und muss auf die gebräuchlichsten Lehrbücher der Physik verwiesen werden. Die gewöhnlich an die Spitze gestellten chemischen Gesetze sind erst dann ausgesprochen, wenn sie als das Resultat der bereits kennen gelernten Erscheinungen bezeichnet werden können.

Es liegt in der Natur der Sache, dass einige Zweige der chemischen Technologie zu ihrem Verständniss ein gereifteres Urtheil und einen gewissen Umfang physikalischer und chemischer Kenntnisse voraussetzen, deshalb sind einige der interessantesten Kapitel aus diesem Zweige der angewandten Chemie, sowie die wichtigsten Methoden der Maassanalyse erst am Ende des Buches in einem besonderen Anhang besprochen. Dabei muss es dem Lehrer überlassen bleiben, ob und an welcher Stelle er diese Gegenstände zur Sprache bringen will. Bei Beschreibung der chemisch-technischen Operationen bin ich entweder den besten fachwissenschaftlichen Schriften oder eigener Anschauung gefolgt, und ich habe aus den verschiedenen Methoden, welche zu demselben Ziele führen, derjenigen den Vorzug gegeben, welche mir das Princip der Fabrikation am deutlichsten darzulegen schien. Die ausgewählten Kapitel möchten auch wohl geeignet sein als Anknüpfungspunkt für eine Repetition des früher Gelernten zu dienen.

Um den Schülern das Verständniss der älteren chemischen Schriften zu ermöglichen, war es nöthig die frühere Schreibweise der Formeln auseinander zu setzen. Es ist wohl selbstverständlich, dass dieses erst dann geschehen kann, wenn die Schüler mit den jetzt gebräuchlichen Formeln soweit vertraut sind, dass eine Verwirrung nicht mehr zu befürchten ist. Die Einleitung in die organische Chemie schien mir der geeignetste Ort für eine derartige Auseinandersetzung. Ebenso wird es auch erst möglich sein, den mit den wichtigsten Erscheinungen der anorganischen Chemie bereits vertrauten Schülern die Gründe begreiflich zu machen, welche dazu geführt haben, die ältere Schreibweise der chemischen Formeln mit der neueren zu vertauschen. Freilich kann eine solche Erörterung, sowie die Besprechung der theoretischen Sätze der Chemie sich nur auf die wichtigsten

Punkte beziehen, eine erschöpfendere Behandlung dieses Gegenstandes muss einem späteren eingehenderen Studium überlassen bleiben.

Die beigefügten stoechiometrischen Aufgaben haben den Zweck, den Schülern zum Lösen derartiger Aufgaben, welche das Verständniss des wichtigsten Gesetzes der Chemie wesentlich fördern und von der grössten praktischen Bedeutung sind, eine Anleitung zu geben. Es sind vorzugsweise solche Aufgaben gewählt, welche beim Unterricht und bei den Arbeiten im Laboratorium vorkommen, und ist bei jeder Aufgabe auf die zu ihrer Lösung nöthige chemische Gleichung verwiesen.

Die schliesslich angehängten Tabellen werden gewiss in vielen Fällen willkommen sein.

Berlin, im März 1870.

Die Verbesserungen, welche die **dritte Auflage** des Grundrisses erfahren hat, beziehen sich vorzugsweise auf die Erweiterung des Kapitels „Spectralanalyse" und Hinzufügung einer chromatischen Spectraltafel.

Berlin, im April 1871.

Die **vierte** und **fünfte Auflage** ist durch zahlreiche Zusätze und Abänderungen verbessert, auch hat der Verfasser den ihm von Fachgenossen freundlichst zugegangenen Bemerkungen und Wünschen Rechnung getragen.

Berlin, im April 1873 und April 1874.

Rüdorff.

Inhalt.

Erster Theil.

Anorganische Chemie.

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

Anhang.

Maasse und Gewichte.

1 Meter (Stab) = 10 Decim. = 100 Centim. (Zoll) = 1000 Millim. (Strich).
1 M. = 10 Dm. = 100 Cm. = 1000 M.
1 M. = 3·531 sächs. = 3·491 hamb. = 3·426 baier. = 3·281 engl. = 3·186 preuss. = 3·163 oestr. = 3·078 paris. Fuss.
1000 Cubikcentimeter (CC.) = 1 Liter = 2 Schoppen.
1 CC. Wasser bei + 4° wiegt 1 Gramm.
1 Gramm = 10 Decigramm = 100 Centigramm = 1000 Milligramm.
1 Grm. = 10 Dgrm. = 100 Cgrm. = 1000 Mgrm.
1000 Grm. = 1 Kilogramm (Kgrm.) = 2 Pfund = 100 Loth (Neuloth).
1 Liter atmosph. Luft wiegt 1·293 Grm.
1 Liter Wasserstoff wiegt 0·0895 Grm.

Temperaturangaben nach der Celsius'schen Skala.

Einleitung.

Die *Chemie* ist ein Zweig der Naturwissenschaften. Die Natur, d. h. die mit den Sinnen wahrnehmbaren Gegenstände, können wir von einem doppelten Gesichtspunkte aus betrachten, je nachdem wir uns entweder mit den Eigenschaften und äusseren Merkmalen oder mit der gegenseitigen Einwirkung der Körper beschäftigen. Die Wissenschaften, welche von dem ersten Gesichtspunkte ausgehen, sind die *Zoologie*, *Botanik* und *Mineralogie*, während die *Naturlehre* oder *Physik* im weiteren Sinne die durch die gegenseitige Einwirkung hervorgebrachten Veränderungen der Körper oder, da Veränderungen nur durch Bewegung möglich sind, Bewegungserscheinungen behandelt. Die Veränderungen können derart sein, dass dadurch nur einzelne Merkmale (Grösse, Ort, Farbe, elektrisches Verhalten u. s. w.) betroffen werden, oder die Körper erfahren eine stoffliche Veränderung. Erscheinungen der ersten Art hat die *Physik*, der zweiten Art die *Chemie* zu ihrem Gegenstande.

Der Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Erscheinungen wird sich am besten an einigen Beispielen erläutern lassen. Der Stein fällt zur Erde, der Magnet zieht Eisen, eine geriebene Siegellackstange kleine Papierschnitzel an, in Folge der gegenseitigen Einwirkung beider Körper; dabei erfährt aber weder der eine noch der andere Körper eine wesentliche Aenderung seiner äusseren Eigenschaften, der Stein bleibt Stein, das Eisen Eisen, der Siegellack Siegellack. Es gehören diese Erscheinungen ins Gebiet der Physik.

Liegt Eisen längere Zeit in feuchter Luft, so rostet es; dabei verliert es seinen Glanz, seine Härte, seine Festigkeit, es verwandelt sich in einen dunkelbraunen Körper, der sich leicht abkratzen lässt. Der Rost ist verändertes Eisen. Aber worin besteht diese Veränderung? was ist Eisenrost? das sind Fragen, deren Beantwortung der Chemie obliegt.

Erhitzt man Schwefel in einem unten zugeschmolzenen mässig weiten Glasrohr (Reagircylinder), so verwandelt sich derselbe in eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich bei fernerem Erhitzen braune Dämpfe entwickeln. Aber aus der Flüssigkeit wird beim Abkühlen wieder fester gelber Schwefel und die Dämpfe schlagen sich an den kälteren Theilen des Glasrohrs als eben solcher nieder. Mit der Ursache, der Wärme, hört auch die Wirkung auf — wir haben hier also eine physikalische Erscheinung.

Schmelzen wir aber den Schwefel in einem offenen Tiegel, so entzündet er sich bald und verbrennt mit blauer Flamme. Der Schwefel verschwindet

aus dem Tiegel, es entsteht aus ihm ein luftförmiger Körper, welcher einen erstickenden Geruch besitzt. Welcher Art ist die Veränderung, welche der Schwefel erfahren? was ist der Grund jenes Geruches? das sind Fragen, welche die Chemie beantwortet.

Reibt man ungefähr 2 Gewichtstheile Eisenpulver (ferrum pulveratum) mit 1 Theil Schwefelblumen innig zusammen, so besitzt dieses Gemisch die Eigenschaften beider Bestandtheile. Wir sehen mit Hülfe des Mikroskopes beide Körper unverändert nebeneinander liegen, durch den Magneten können wir dem Gemisch das Eisen entziehen, so dass der Schwefel zurückbleibt; beim Aufschwemmen des Pulvers mit Wasser setzt sich das schwerere Eisen vor dem Schwefel zu Boden; übergiesst man das Pulver mit starkem Essig oder besser mit Salzsäure, so löst sich das Eisen unter Entwicklung eines brennbaren Gases, der Schwefel bleibt unverändert zurück.

Erhitzen wir dagegen das Gemisch, am besten in einem Glaskolben oder einem weiten Reagircylinder, so sehen wir sehr bald eine Glüherscheinung von dem erhitzten Punkte aus sich durch die ganze Masse verbreiten. Nach dem Erkalten stellt die frühere Mischung eine in allen Theilen gleichartige Masse dar, in welcher auch unter dem Mikroskop weder Eisen- noch Schwefeltheilchen zu entdecken sind, der Magnet ist ohne Einwirkung auf diesen Körper und wir sind nicht im Stande, durch Aufschwemmen mit Wasser Schwefel und Eisen zu trennen. Werfen wir etwas von dem neuen Körper in Essig oder Salzsäure, so löst sich derselbe vollständig, aber unter Entwicklung eines sehr übelriechenden Gases. Wir haben also durch Erhitzen des Gemenges einen Körper erhalten, welcher ganz andere Eigenschaften besitzt, als jeder der Bestandtheile. Wir nennen diesen neuen Körper eine *chemische Verbindung* von Eisen mit Schwefel. In ähnlicher Weise erhalten wir auch aus Quecksilber und Jod eine Verbindung, welche sich schon durch ihre scharlachrothe Farbe als wesentlich verschieden von den Bestandtheilen zeigt. Nach Methoden, welche wir später kennen lernen werden, lässt sich aus Quecksilber und Schwefel der unter dem Namen Zinnober bekannte Farbstoff erhalten, ebenso aus Blei und Jod eine Verbindung, welche durch eine schön gelbe Farbe ausgezeichnet ist.

Auch bei der Einwirkung zweier Flüssigkeiten finden Erscheinungen statt, welche in das Gebiet der Chemie gehören. Ein Beispiel mag dieses erläutern. Vermischt man eine Auflösung von Jod in Kalilauge (Jodkalium) mit einer Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure, so entsteht ein fester rother Körper, welcher sich bald zu Boden setzt und eine Verbindung von Jod mit Quecksilber ist. Fügt man zu einer concentrirten Auflösung von Kreide in Salzsäure (Chlorcalcium) Schwefelsäure, so erstarrt das Gemisch zu einem festen weissen Körper. Wir haben hier also chemische Erscheinungen, indem durch die Einwirkung zweier wasserhellen, klaren Flüssigkeiten ein fester Körper entsteht. Aus allen diesen Erscheinungen geht in auffallender Weise hervor, dass

I. *eine chemische Verbindung ganz andere Eigenschaften besitzt als ihre Bestandtheile* oder auch ein Gemenge beider.

Aus den mitgetheilten Beispielen folgt noch ein wichtiger Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Erscheinungen. Während nämlich die Körper bei jenen schon in der Entfernung ihre Einwirkung ausüben, geschieht es bei diesen nur in *unmittelbarster Berührung*. Diese Berührung wird durch inniges Zusammenreiben, Zusammenschmelzen oder in den meisten Fällen dadurch bewirkt, dass wir die Auflösungen der betreffenden Körper vermischen.

Aehnliche Veränderungen, wie wir sie bisher kennen gelernt haben, gehen auch vor sich, wenn wir die Körper gewissen Einflüssen aussetzen, zu denen vorzugsweise die Wärme und Elektricität gehören. Wenn man z. B. das in den Apotheken unter dem Namen rother Präcipitat oder Quecksilberoxyd bekannte Pulver in einem Reagircylinder erhitzt, so setzt sich nach kurzer Zeit an dem kälteren Theil des Cylinders ein Spiegel von Quecksilbertröpfchen ab. Taucht man während des Erhitzens ein glimmendes Spänchen in den oberen Theil des Cylinders, so entflammt es und brennt mit viel lebhafterem Glanze als in der Luft. Es wird also das Quecksilberoxyd durch den Einfluss der Wärme in zwei andere Körper zerlegt, von denen wir den einen als Quecksilber erkennen, den andern, gasförmigen als Sauerstoff kennen lernen werden. Quecksilber und Sauerstoff sind also Bestandtheile des rothen Körpers und da sich derselbe aus diesen beiden Stoffen wieder herstellen lässt, so sind wir zu dem Schluss berechtigt, dass derselbe *nur* aus Quecksilber und Sauerstoff besteht. Erhitzt man in derselben Weise weissen Zucker, so bleibt schwarze Kohle zurück unter Entweichen von Wasser und brennbaren Gasen. Die schwarze Kohle ist also ein Bestandtheil des Zuckers. Aus diesen Beispielen ersehen wir, dass die Chemie unter andern die Aufgabe hat, die uns umgebenden Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen, andere Stoffe aus ihnen abzuscheiden — *Scheidekunst* — und die Körper aus den Bestandtheilen wieder zusammenzusetzen. Bei den Versuchen, die Zusammensetzung der Körper zu ermitteln, hat sich ergeben, dass wir schliesslich an eine Grenze gelangen, dass wir Stoffe erhalten, welche allen Bemühungen, sie noch weiter zu zerlegen, Trotz bieten. Solche Körper, welche wir nicht weiter zu zerlegen im Stande sind, nennen wir *Elemente* oder *Grundstoffe* und die Chemie hat deren bis jetzt 63 kennen gelehrt. Unter diesen sind einige sehr bekannte Körper wie Schwefel, Jod, Phosphor, Quecksilber, Silber, Eisen, Kupfer, Zink und andere.

Es liegt die Frage nahe, ob sich alle diese Körper chemisch mit einander verbinden können? Die Erfahrung lehrt uns, dass dieses nicht der Fall ist, und als Grund dieser Erscheinung nimmt man eine besondere Kraft an, welche man *chemische Verwandtschaft* (Affinität) oder besser *chemisches Vereinigungsstreben* genannt hat und welche zwischen den verschiedenen Elementen verschieden stark ist. Ein solches Vereinigungsstreben nimmt man zwischen Quecksilber und Jod, Eisen und Schwefel, nicht aber zwischen Silber und Eisen an, weil wir zwischen den beiden letzteren keine chemische Verbindung kennen. In Folge dieser verschieden starken Neigung sich mit einander zu verbinden, treibt oft ein Element ein anderes aus der Verbindung mit einem

dritten aus, indem es sich selbst mit diesem dritten verbindet, an die Stelle des zweiten tritt. Aus dem Zinnober, welchen wir oben als eine Verbindung von Quecksilber mit Schwefel kennen gelernt haben, können wir leicht das Quecksilber herstellen, wenn wir denselben mit Eisenpulver gemischt erhitzen. Aus

Schwefel-Quecksilber + Eisen wird Schwefel-Eisen + Quecksilber.

Taucht man in eine Auflösung von Silber in Salpetersäure (Höllensteinlösung) ein Stück Kupfer, so wird das Silber aus der Lösung in Form einer weissgrauen, schwammigen Masse ausgeschieden, dafür tritt das Kupfer an seine Stelle, wie dieses schon aus dem Farbenwechsel der Lösung ersichtlich ist. Aus

Salpetersaurem Silber + Kupfer wird Salpeters. Kupfer + Silber.

Wie wir gesehen, wird beim Erhitzen von Zinnober mit Eisen oder von Quecksilberoxyd für sich Quecksilber frei. Es entsteht die Frage, wie viel desselben man aus einer bestimmten Menge der beiden Verbindungen erhält? Erhält man z. B. aus 100 Grm. beider Verbindungen gleich viel Quecksilber, mögen dieselben herstammen wo sie wollen und entstanden sein, wie sie wollen? Der Versuch ergiebt, dass man stets aus 100 Grm. Quecksilberoxyd 92·6 Grm. Quecksilber, aus derselben Menge Zinnober stets 86·2 Grm. Quecksilber erhält. Das Quecksilberoxyd besteht also aus 92·6 pCt. Quecksilber und 7·4 pCt. Sauerstoff, der Zinnober aus 86·2 pCt. Quecksilber und 13·8 pCt. Schwefel, oder wenn wir die obige Zahl 92·6 für Quecksilber festhalten, so sind im Zinnober mit 92·6 Grm. Quecksilber 14·8 Grm. Schwefel verbunden.

Die mit grosser Sorgfalt nach später zu erörternden Methoden ermittelte procentische Zusammensetzung der Verbindungen des Schwefels und Sauerstoffs mit Eisen, Kupfer, Blei und Quecksilber ist folgende:

Quecksilberoxyd.	100 Gwth. enth.	**Zinnober.**	100 Gwth. enth.
Sauerstoff	7·4	Schwefel	13·8
Quecksilber	92·6	Quecksilber	86·2
Bleioxyd.		**Bleiglanz.**	
Sauerstoff	7·17	Schwefel	13·45
Blei	92·83	Blei	86·55
Kupferoxyd.		**Schwefelkupfer.**	
Sauerstoff	20·14	Schwefel	33·5
Kupfer	79·86	Kupfer	66·5
Eisenoxydul.		**Schwefeleisen.**	
Sauerstoff	22·3	Schwefel	36·4
Eisen	77·7	Eisen	63·6

Da alle diese Verbindungen Schwefel oder Sauerstoff enthalten, so können wir fragen, wie viel Gwth. der verschiedenen Metalle mit 7·4 Gwth. Sauerstoff und mit 14·8 Gwth. Schwefel verbunden sind, welche Menge wir

ja als mit 92·6 Gwth. Quecksilber verbunden kennen gelernt haben. Wir finden dann durch Rechnung, dass mit

7·4 Sauerstoff verbunden sind:

92·6 Quecksilber, 95·7 Blei, 29·3 Kupfer, 25·9 Eisen; und mit

14·8 Schwefel:

92·6 Quecksilber, 95·7 Blei, 29·3 Kupfer, 25·9 Eisen,

dass also dieselben Gewichtsmengen der verschiedenen Metalle, welche sich mit 7·4 Gwth. Sauerstoff, auch mit 14·8 Gwth. Schwefel verbinden. Wir können aber auch noch hinzufügen, dass das Verhältniss von 7·4 : 14·8 für Sauerstoff und Schwefel die weitere Bedeutung hat, dass sich diese beiden Stoffe im Verhältniss dieser Zahlen mit einander verbinden.

Was aus den angeführten Beispielen hervorgeht, bestätigt sich bei allen chemischen Verbindungen; wir sehen ganz allgemein, dass

II. *alle chemischen Verbindungen stets eine constante Zusammensetzung zeigen, oder dass, wenn und wo immer sich zwei* (oder auch mehrere) *Elemente mit einander verbinden, dieses nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen geschieht.*

Diese Gewichtsverhältnisse nennen wir die Verbindungsverhältnisse und die Zahlen selbst die *Verbindungsgewichte* (Vbg.) der *Elemente.* Die obigen Zahlen würden also die Verbindungsgewichte der betreffenden Grundstoffe sein, hierbei ist aber wohl zu beachten, dass dieses nur Verhältnisszahlen sind und wir gerade zu diesen Zahlen (7·4; 14·8; 95·7 u. s. w.) gelangt sind, indem wir die bei der procentischen Zusammensetzung des Quecksilberoxydes erhaltene Menge Quecksilber (92·6) unserer weiteren Rechnung zu Grunde legten. Diese Zahl 92·6 für Quecksilber ist natürlich nur dadurch erhalten, dass wir die in 100 Gwth. Quecksilberoxyd enthaltene Menge Quecksilber ermittelten. Hätten wir eine andere Menge Quecksilberoxyd angewandt, so würden wir auch eine andere Menge Quecksilber erhalten haben, aber die dann weiter erhaltenen Zahlen würden in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die oben mitgetheilten.

Bestimmen wir das Verbindungsgewicht aller andern Elemente, indem wir dabei von einer der oben erhaltenen Zahlen ausgehen, was freilich in vielen Fällen nur mit Hülfe complicirter Methoden gelingt, und setzen wir dann die kleinste Zahl dieser Reihe = 1, so erhalten wir unter Berücksichtigung noch anderer, später zu besprechender Umstände die in folgender Tabelle aufgeführten Verbindungsgewichte. In derselben sind die wichtigeren Elemente mit * bezeichnet.

Verbindungsgewichte der Elemente.

Name.	Zeichen.	Vbg.
*Aluminium	Al	27·5
*Antimon (Stibium)	Sb	122
*Arsen	As	75
*Barium	Ba	137

Name.	Zeichen.	Vbg.
Beryllium	Be	9·3
*Blei	Pb	207
*Bor (Boron)	B	11
*Brom	Br	80
*Cadmium	Cd	112
Cäsium	Cs	133
*Calcium	Ca	40
Cerium	Ce	92
*Chlor	Cl	35·5
*Chrom	Cr	52
Didym	D	95
*Eisen (Ferrum)	Fe	56
Erbium	Er	112·5
*Fluor	Fl	19
*Gold (Aurum)	Au	196
Indium	In	113·5
*Jod	J	127
Iridium	Ir	198
*Kalium	K	39
*Kobalt (Cobaltum)	Co	59
*Kohlenstoff (Carbonium)	C	12
*Kupfer (Cuprum)	Cu	63·5
Lanthan	La	92
Lithium	Li	7
*Magnesium	Mg	24
*Mangan (Manganesium)	Mn	55
Molybdän	Mo	92
*Natrium	Na	23
*Nickel (Niccolum)	Ni	58
Niobium	Nb	94
Osmium	Os	199
Palladium	Pd	106
*Phosphor	P	31
*Platin	Pt	198
*Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200
Rhodium	Rh	104
Rubidium	Rb	85·4
Ruthenium	Ru	104
*Sauerstoff (Oxygenium)	O	16
*Schwefel (Sulphur)	S	32
Selen	Se	79
*Silber (Argentum)	Ag	108
*Silicium	Si	28
*Stickstoff (Nitrogenium)	N	14

Name.	Zeichen.	Vbg.
*Strontium	Sr	87·5
Tantal	Ta	182
Tellur	Te	128
Thallium	Tl	204
Thorium	Th	231·5
Titan	Ti	50
Uran	U	120
Vanadium	V	51·5
*Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1
*Wismuth (Bismuthum)	Bi	208
Wolfram	Wo	184
Yttrium	Y	61·7
*Zink (Zincum)	Zn	65
*Zinn (Stannum)	Sn	118
Zirkonium	Zr	90

Die praktische Wichtigkeit dieser Zahlen mag hier noch durch ein Beispiel erläutert werden. Wir erhielten oben durch Erhitzen von ungefähr 2 Gwth. Eisenpulver mit 1 Gwth. Schwefel eine Verbindung der beiden Elemente. Aus den obigen Zahlen ersehen wir aber, dass sich Eisen und Schwefel nicht im Verhältniss von 2:1, sondern von 25·9:14·8 = 56:32 = 7:4 mit einander verbinden. Wir hätten also beide Stoffe in diesem Verhältniss anwenden müssen, ein Ueberschuss des einen oder andern Elementes geht nicht in die Verbindung ein. Nehmen wir verhältnissmässig mehr Schwefel, so verflüchtigt sich derselbe durch die bei der Vereinigung auftretende Hitze und erscheint als gelber Schwefel an den kälteren Theilen des Glasgefässes, nehmen wir zu viel Eisen, so bleibt der Ueberschuss unverbunden mit dem Schwefeleisen gemengt und behält seine charakteristische Eigenschaft, vom Magneten angezogen zu werden, bei.

Dem soeben kennen gelernten Gesetz, dass sich die Körper nur im Verhältniss der Verbindungsgewichte mit einander vereinigen, scheinen einige Thatsachen zu widersprechen. Die oben genannte Verbindung von Eisen mit Schwefel enthält auf 56 Gwth. Eisen 32 Gwth. Schwefel. Das unter dem Namen Schwefelkies bekannte Mineral besteht nur aus Eisen und Schwefel, es sind in demselben aber mit 56 Gwth. Eisen 64 Gwth. Schwefel verbunden. Zwischen Eisen und Sauerstoff kennen wir ausser der oben Eisenoxydul genannten Verbindung, welche aus 56 Eisen und 16 Sauerstoff besteht, noch zwei andere Verbindungen, von denen das Eisenoxyd aus 56 Eisen und 24 Sauerstoff, die Eisensäure aus 56 Eisen und 48 Sauerstoff besteht. Wie man sieht, stehen die Zahlen 64 zu 32, ferner 24 und 48 zu 16 in einer sehr einfachen Beziehung, es verhält sich 32:64 = 1:2 und 16:24:48 = 1:1 $^1/_2$:3. Wir sehen aus diesen Zahlen, dass sich 56 Gwth. = 1 Vbg. Eisen nicht nur mit 32 Gwth. = 1 Vbg., sondern auch mit 64 = 2.32 = 2 Vbg. Schwefel verbinden, ferner dass sich 1 Vbg. = 56 Gwth. Eisen mit 1 Vbg. = 16 Gwth. Sauerstoff,

1 Vbg. = 56 Gwth. Eisen mit $1\frac{1}{2}$ Vbg. = $1\frac{1}{2}$.16 Gwth. Sauerstoff oder was dasselbe ist 2 Vbg. = 2.56 Gwth. Eisen mit 3 Vbg. = 3.16 Gwth. Sauerstoff und endlich 1 Vbg. = 56 Gwth. Eisen mit 3 Vbg. = 3.16 Gwth. Sauerstoff verbinden. Hiernach können wir allgemein sagen, *dass sich stets* 1 *oder mehrere Verbindungsgewichte des einen mit* 1 *oder mehreren Verbindungsgewichten des anderen Elementes verbinden.* Diese Erweiterung des Gesetzes der Verbindungsgewichte ist unter dem Namen des Gesetzes der *multiplen Proportionen* bekannt. Als Beispiel mögen hier noch die Verbindungen des Mangans (eines dem Eisen ähnlichen Metalles) mit Sauerstoff Platz finden; wir kennen 5 derselben und sie enthalten in 100 Theilen:

	Mangan-Oxydul.	Oxyd.	Superoxyd.	Säure.	Uebermangan-säure.
Mangan	77·5	69·9	63·3	53·5	49·7
Sauerstoff	22·5	30·1	36·7	46·5	50·3

Berechnet man diese Werthe auf das in der Tabelle angegebene Verbindungsgewicht des Mangans 55, so erhält man der Reihe nach:

	Mangan-Oxydul.	Oxyd.	Superoxyd.	Säure.	Uebermangan-säure.
Mangan	55	2.55	55	55	2.55
Sauerstoff	16	3.16	2.16	3.16	7.16

Noch einer wichtigen Thatsache ist hier Erwähnung zu thun. Wenn sich nämlich bestimmte Mengen zweier oder mehrerer Elemente mit einander verbinden, so ist das Gewicht der Verbindung gleich der Summe der Gewichte der Bestandtheile. Man spricht deshalb auch von dem *Verbindungsgewicht einer Verbindung* und versteht darunter die Summe der Verbindungsgewichte der Bestandtheile. So ist z. B. das Verbindungsgewicht des Zinnobers = 232, da sich 200 Th. Quecksilber mit 32 Th. Schwefel verbinden. Wir werden später sehen, dass sich nicht nur 2 oder mehrere Grundstoffe mit einander verbinden, sondern dass auch zwei Verbindungen sich wieder zu einer neuen Verbindung zusammensetzen.

Bei weitem die kleinste Zahl der Verbindungen, welche die Chemie kennen gelehrt hat, ist im gewöhnlichen Leben bekannt und wird mit einem bestimmten Namen belegt; für die grösste Zahl derselben hat man neue Namen gebildet und zwar solche, welche die chemische Zusammensetzung andeuten. Man stellt nämlich die Namen der in der Verbindung enthaltenen Elemente zu einem Wort zusammen, so z. B. nennt man in der Chemie den Zinnober Schwefelquecksilber, da derselbe aus diesen beiden Elementen besteht, ebenso sind die Namen Jodblei, Schwefeleisen von selbst klar. Die Sauerstoffverbindungen bezeichnet man meistens mit dem Worte Oxyd, so Quecksilberoxyd, Eisenoxyd u. s. w. Das Nähere ergiebt sich bei den einzelnen Verbindungen.

Von grosser Wichtigkeit ist es für die Chemie geworden, die Grundstoffe mit dem Anfangsbuchstaben oder zwei Buchstaben des lateinischen Namens zu bezeichnen und die Verbindungen durch Zusammenstellung dieser

Zeichen auszudrücken. So ist z. B. das Zeichen für Schwefel (Sulphur) S, für Jod J, für Eisen (Ferrum) Fe u. s. w. Diese Zeichen finden sich in der 2. Columne der obigen Tabelle. Die oben erwähnte Verbindung Jodblei bezeichnet man mit PbJ, Schwefeleisen mit FeS, Quecksilberoxyd mit HgO.

Aber diese Zeichen haben eine noch viel weiter reichende Bedeutung, sie drücken auch das Verbindungsgewicht der Elemente und der Verbindung aus. So bedeutet das Zeichen Fe nicht nur das Element Eisen, sondern auch zugleich 56 Gwth. desselben, S = 32 Gwth. Schwefel u. s. w. Will man mehrere Verbindungsgewichte eines Grundstoffes ausdrücken, so setzt man die betreffende Zahl als Coefficient vor oder als Exponent oder Index hinter das Zeichen, so bedeutet $2\,Fe = Fe^2 = Fe_2 = Fe + Fe = 56 + 56 = 2 \cdot 56$ Gwth. Eisen. Dabei ist aber noch zu bemerken, dass der Exponent oder Index nur für das Element gilt, dem er angehängt wird, der Coefficient gilt bei Verbindungen für alle Elemente desselben. Als Beispiel wählen wir die als Eisenoxyd bezeichnete Verbindung, welche aus 2 Vbg. Eisen und 3 Vbg. Sauerstoff besteht. Das Zeichen für dieselbe ist Fe_2O_3 oder Fe^2O^3, das Vbg. dieser Verbindung ist $= 2.56 + 3.16 = 160$; setzt man vor das Zeichen dieser Verbindung noch einen Coefficienten, so würde damit eine bestimmte Anzahl Verbindungsgewichte Eisenoxyd ausgedrückt werden, z. B. $3\,Fe_2O_3$ bedeutet 3 Vbg. = 3.160 Gwth. Eisenoxyd. Die Zusammensetzung der als Kupfervitriol bekannten Krystalle wird ausgedrückt durch das Zeichen $CuSO_4 + 5\,H_2O$. Dieselbe besteht also aus 1 Vbg. = 63·5 Gewth. Kupfer + 1 Vbg. = 32 Gwth. Schwefel + 4 Vbg. = 4 . 16 = 64 Gwth. Sauerstoff + 5 Vbg. Wasser, d. h. 5 . 2 . 1 = 10 Gwth. Wasserstoff + 5 Vbg. = 5 . 16 = 80 Gwth. Sauerstoff. Durch Addition dieser Zahlen 63·5 + 32 + 64 + 10 + 80 erhalten wir 249·5 als das Verbindungsgewicht des krystallisirten Kupfervitriols. Will man mehrere Verbindungsgewichte dieses Körpers ausdrücken, so setzt man die betreffende Zahl vor die durch Klammern eingeschlossene Verbindung z. B. $3\,(CuSO_4 + 5\,H_2O)$ = 3 Vbg. = 3.249·5 oder 748·5 Gwth. Kupfervitriol.

Bei Verbindungen pflegt man das Zeichen des Metalls voranzusetzen, man schreibt CuS Schwefelkupfer, PbO Bleioxyd, NaCl Chlornatrium.

Die Thatsache, dass sich die Grundstoffe nur im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder deren Multipla mit einander verbinden, findet eine einfache Erklärung in der Annahme, dass die Elemente aus höchst kleinen, untheilbaren Körperchen bestehen, welche wir *Atome* nennen, dass diese Atome ein verschiedenes Gewicht besitzen und dass sich 1 oder mehrere Atome des einen Elements mit 1 oder mehreren Atomen des anderen Elements verbinden. Das Gewichtsverhältniss der Atome verschiedener Elemente, welche zu einer Verbindung zusammentreten, wird durch die Verbindungsgewichte oder deren Multipla ausgedrückt, desshalb nennt man auch die Verbindungsgewichte die *Atomgewichte* der Elemente. Die Gewichtsmenge einer Verbindung, welche durch die Summe der Verbindungsgewichte der Bestandtheile ausgedrückt werden kann, nennt man das *Molekulargewicht* einer Verbindung. Unter *Molekül* (Massentheilchen, von moles Masse) ver-

steht man die kleinste Menge einer Verbindung, welche im chemischen Sinne untheilbar ist. So besteht z. B. ein Molekül Kochsalz NaCl aus einem Atom Natrium und einem Atom Chlor, dasselbe kann aber nicht getheilt werden, ohne aufzuhören Kochsalz zu sein.

Die 63 Elemente hat man hergebrachter Weise nach ihren allgemeinen Eigenschaften in 2 Gruppen getheilt: in *Metalle* und Nichtmetalle oder *Metalloide*. Freilich ist diese Eintheilung keine präcise und durch den chemischen Charakter der Elemente bedingte. Die Verbindungen theilt man gewöhnlich in *anorganische* und *organische*. Jene sind solche, welche aus dem Mineralreich stammen oder den mineralischen Verbindungen ähnlich sind, diese solche, welche ihren Ursprung dem Thier- oder Pflanzenreich verdanken oder in ihren Eigenschaften mit solchen Verbindungen übereinstimmen.

Erster Theil.

Anorganische Chemie.

I. Metalloide.

Die *Metalloide* oder die nicht metallischen Grundstoffe besitzen im Allgemeinen keinen Metallglanz und leiten die Wärme und Elektricität gar nicht oder schlecht. Es gehören hierher:

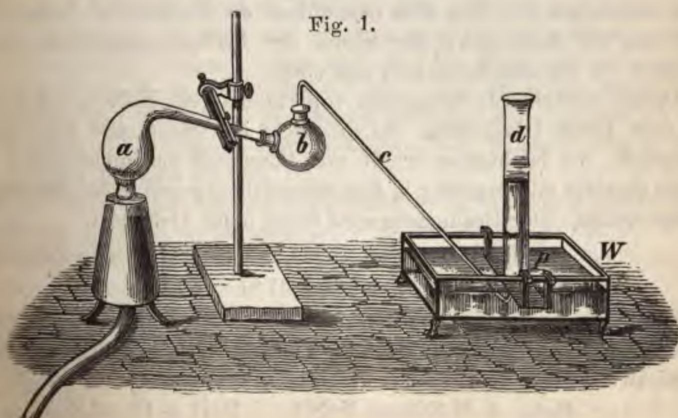
1. Sauerstoff.	6. Tellur.	10. Kohlenstoff.
2. Wasserstoff.	7. Phosphor.	
3. Stickstoff.		11. Chlor.
		12. Brom.
4. Schwefel.	8. Bor.	13. Jod.
5. Selen.	9. Silicium.	14. Fluor.

Sauerstoff. O = 16.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist das verbreitetste und in den grössten Mengen vorhandene Element. Frei, d. h. nicht mit anderen Elementen verbunden, kommt derselbe in der atmosphärischen Luft im Gemenge mit Stickstoff vor. Die Luft besteht aus 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff (also $^1/_5$ der Luft ist Sauerstoff). Im chemisch gebundenen Zustande findet sich derselbe im Wasser (89 pCt.), in fast allen Gebirgs- und Bodenarten, in allen Thier- und Pflanzenkörpern, so dass nahezu $^1/_3$ vom Gewicht der Erde Sauerstoff ist.

Darstellung. Im reinen Zustande erhält man Sauerstoff durch Erhitzen gewisser sauerstoffreicher Verbindungen:

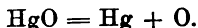
Fig. 1.



1. Man erhitzt Quecksilberoxyd in einer *Retorte* von schwerschmelzbarem Glase, Fig. 1. a. Dabei wird das Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt, der Quecksilberdampf verdichtet sich in dem Halse der Retorte und fliesst in die Vorlage b. Der Sauerstoff entweicht durch das Glasrohr c und wird in dem Cylinder d aufgefangen. Dieser ist mit Wasser gefüllt umgekehrt in der *pneumatischen Wanne* W auf die mit einer Oeffnung versehene Brücke p gestellt und die Mündung des Glasrohres c gerade unter diese Oeffnung gebracht. Der Sauerstoff steigt in Blasen in dem Cylinder auf, wofür das gleiche Volumen Wasser austritt.

Man beachte noch, dass das Quecksilberoxyd beim Erhitzen dunkelbraun, beim Abkühlen aber wieder roth wird und dass sich im Halse der Retorte, oberhalb des Quecksilberspiegels, ein Anflug von rothem Quecksilberoxyd bildet. Dieses entsteht durch Wiedervereinigung des Quecksilbers mit Sauerstoff. Beide Elemente vereinigen sich nämlich bei einer Temperatur von ungefähr 350° C., bei nur wenig höherer Temperatur zersetzt sich die Verbindung wieder.

Den bei der Zersetzung von Quecksilberoxyd vor sich gehenden Process können wir durch eine *chemische Gleichung* veranschaulichen:



$$HgO = Hg + O.$$

Es folgt aus dieser Gleichung, dass wir aus 1 Vbg. Quecksilberoxyd 1 Vbg. Sauerstoff erhalten oder aus

(200 + 16) Gwth. Quecksilberoxyd 16 Gwth. Sauerstoff.

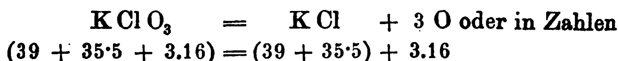
2. Durch heftiges Glühen von Braunstein in einer eisernen Retorte oder einem unten verschlossenen Flintenlauf. Der Braunstein ist eine Verbindung eines Metalles (Mangan) mit Sauerstoff, die Zusammensetzung desselben können wir durch MnO_2 ausdrücken. Beim Glühen zersetzt sich diese Verbindung, aber nicht in die Elemente, sondern es entsteht unter Entweichen eines Theiles des vorhandenen Sauerstoffs eine andere Verbindung von Mangan mit Sauerstoff. Folgende Gleichung zeigt den Prozess:



$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O.$$

Es ist wohl zu beachten, dass eine chemische Gleichung wie eine algebraische anzusehen ist, dass also namentlich *die Summe der Verbindungsgewichte auf der einen gleich der Summe der Verbindungsgewichte auf der andern Seite des Gleichheitszeichens sein muss.*

3. Durch vorsichtiges Schmelzen von chlorsaurem Kali in einer Glasretorte oder einem Glaskolben. Es entweicht Sauerstoff, und Chlorkalium bleibt zurück. Am leichtesten erhält man Sauerstoff aus chlorsaurem Kali, wenn man dasselbe mit ungefähr $^1/_8$ seines Gewichtes gepulverten Braunsteins vermischt erhitzt. Der Braunstein wird dabei nicht verändert.



$$KClO_3 = KCl + 3\,O \text{ oder in Zahlen}$$
$$(39 + 35{\cdot}5 + 3.16) = (39 + 35{\cdot}5) + 3.16$$

4. Durch Kochen von concentrirter Schwefelsäure mit grobgepulvertem Braunstein. Es wird hierbei die Hälfte des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs frei, in der Retorte bleibt schwefelsaures Manganoxydul:

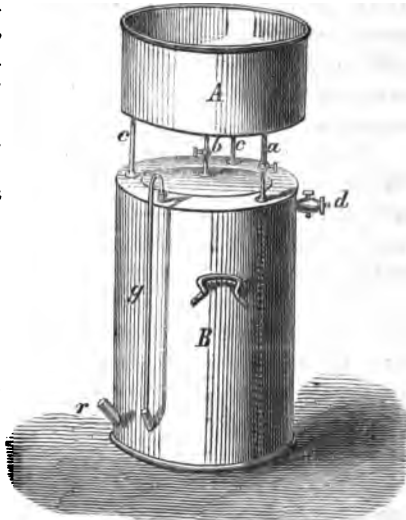


$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

5. Durch Elektrolyse des Wassers, vergl. Wasserstoff. S. 15.

Bei der Darstellung grösserer Mengen Sauerstoff ist es zweckmässig, denselben in einem Gasbehälter aufzusammeln, wie ihn Fig. 2 darstellt. Derselbe besteht aus 2 Gefässen, A und B, von denen das obere A, gleichsam ein Trichter, mit dem unteren B durch mit Hähnen verschliessbare Röhren a und b in Verbindung steht. Die Röhren c dienen nur als Stützen. Das Rohr a geht vom Boden des Gefässes B, das Rohr b verbindet den Boden von A mit dem obern Theil von B. An B befindet sich noch ein Auslassrohr mit Hahn d und am Boden das kurze nach oben gebogene Rohr r, welches durch eine Schraube verschliessbar ist. Das Glasrohr g ist ein Wasserstandszeiger: eine mit dem Gefäss B communicirende Röhre, welche oben in Gas, unten in Wasser mündet. Soll der Behälter mit Gas gefüllt werden, so wird zunächst das Gefäss A mit Wasser gefüllt, die Hähne a, b und d geöffnet, worauf das Wasser durch a und b in das untere Gefäss fliesst, während die Luft durch d entweicht.

Fig. 2.



Ist B mit Wasser gefüllt, so verschliesst man zunächst d, dann a und b, öffnet die Schraube r und verbindet die Retorte, in welcher sich aus chlorsaurem Kali und Braunstein Sauerstoff entwickelt, durch ein Glasrohr mit dem Gasbehälter, indem man das Glasrohr durch die Oeffnung r in B einführt. Alsbald tritt Gas ein und verdrängt das Wasser, welches aus r ausfliesst. Ist der untere Behälter mit Gas gefüllt, so verschliesst man r mit der Schraube, öffnet den Hahn a, wodurch Wasser aus A in B eindringt und das Gas in B unter dem Druck der betreffenden Wassersäule steht. Will man das Gas aus dem Behälter verwenden, so füllt man Glocken oder andere Gefässe entweder in einer pneumatischen Wanne, indem man das Gas durch ein an d befestigtes Glasrohr ausströmen lässt, oder das Gefäss A dient als pneumatische Wanne: man braucht nur die Glocke mit Wasser gefüllt in das ebenfalls mit Wasser gefüllte obere Gefäss A zu bringen, den Hahn b zu öffnen, so strömt das Gas in die darüber gestellte Glocke.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, dessen specifisches Gewicht oder Volumgewicht (V. G.) = 1·105 ist. Derselbe ist ein *permanentes Gas,* d. h. er lässt sich durch Druck und Temperaturerniedrigung nicht in eine Flüssigkeit verwandeln. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° ungefähr 0·04 Vol. Sauerstoff. Er ist nicht brennbar, zeichnet sich aber dadurch vor anderen Gasen aus, dass brennbare Körper in demselben mit lebhafterem Glanz und viel grösserer Wärmeentwicklung als in der Luft verbrennen. Ein glimmender Holzspan entflammt in demselben, entzündeter

Schwefel verbrennt mit schön blauem Licht, Phosphor mit sonnenähnlicher, hellleuchtender Flamme. Aber auch solche Körper, welche in der atmosphärischen Luft nicht verbrennen, thun dieses in Sauerstoff. Entzündet man an einer schraubenförmig aufgewickelten Uhrfeder ein unten befestigtes Stück Feuerschwamm und taucht dieselbe in ein mit Sauerstoff gefülltes Gefäss, so entzündet sich von dem brennenden Schwamm aus das Eisen und brennt unter lebhaftem Funkensprühen. Bringt man in einem eisernen Löffelchen ein Stück brennendes Natrium in Sauerstoff, so verbrennt es mit intensiv gelbem Lichte. *Die Producte der Verbrennung sind Sauerstoffverbindungen.*

Nimmt man die Verbrennung von Phosphor, Schwefel und Natrium in Glasflaschen vor, in welchen sich noch etwas Wasser befindet, so erfüllt sich das Gefäss mit weissen Nebeln, welche sich bald zu Boden senken. Das vorhandene Wasser hat alsdann seinen Geschmack vollständig verändert, in den beiden ersten Gefässen besitzt es einen stark sauren, in dem letzteren einen laugenhaften oder alkalischen Geschmack. Die Nebel sind die Sauerstoffverbindungen der genannten Elemente und ertheilen im Wasser gelöst diesem den eigenthümlichen Geschmack. Die in Wasser löslichen Sauerstoffverbindungen, welche einen sauren Geschmack besitzen, nennt man *Säuren,* die mit laugenhaftem Geschmack *Basen.* Statt des Geschmackes kann man sich bei der Unterscheidung von Säuren und Basen eines wässerigen Auszuges von Lackmus — eines aus Flechten dargestellten blauen Farbstoffes — bedienen: derselbe wird durch die *Säuren roth* gefärbt, während die *Basen* die durch Säuren geröthete Flüssigkeit wieder *blau* färben. Statt der wässerigen Lösung, der s. g. *Lackmustinctur,* wendet man Papierstreifen an, welche durch Eintauchen in blaue oder durch Säuren (am besten möglichst wenig Weinsteinsäure) geröthete Tinctur gefärbt sind: blaues und rothes *Lackmuspapier.*

Bei einigen Körpern, wie beim Phosphor und Eisen, sind die Verbrennungsproducte, d. h. die Verbindungen dieser Elemente mit Sauerstoff feste Körper, bei andern, wie beim Schwefel und besonders bei unsern Beleuchtungsmitteln und Heizmaterialien, sind die Verbrennungsproducte nicht sichtbar, da sie als farblose Gase in die umgebende Luft sich entweichen.

Der Sauerstoff bildet mit allen Grundstoffen mit Ausnahme des Fluors Verbindungen. Geht eine solche Verbindung unter Licht- und Wärmeentwickelung vor sich, so nennen wir diesen Process *Verbrennung,* im Allgemeinen nennt man den Vorgang auch, mag er mit oder ohne Wärmeentwicklung vor sich gehen, *Oxydation* und die Producte der Verbindung *Oxyde.* Verbindet sich ein Element in mehr als einem Verhältniss mit Sauerstoff, so unterscheidet man mehrere *Oxydationsstufen;* so kennen wir z. B. zwichen Mangan und Sauerstoff 5, zwischen Eisen und Sauerstoff 3 Verbindungen oder Oxydationsstufen.

Es ist wohl selbstverständlich, dass das Gewicht der Körper während [...]rbrennung zunehmen muss; indessen lässt sich dieser Satz leicht demon-[...] An einer Wage wird ein Hufeisenmagnet aufgehängt und durch

Eintauchen seiner Pole in feinstes Eisenpulver mit einem Eisenbart versehen. Nachdem das Gleichgewicht durch Auflegen von Gewichten auf die andere Wagschale hergestellt ist, wird das Eisen durch eine Flamme entzündet. Dasselbe verbrennt unter Glimmen langsam und die Wagschale senkt sich allmählich.

Da der Sauerstoff einer der wichtigsten Grundstoffe ist und die Verbindungen desselben so überaus zahlreich sind, so bezeichnen einige Chemiker den in Verbindungen vorkommenden Sauerstoff statt durch das Zeichen O, kürzer durch Punkte, welche sie über das Zeichen des mit dem Sauerstoff verbundenen Körpers setzen. Hiernach bezeichnet man Quecksilberoxyd mit

$\dot{Hg}$. Wasser $\dot{H}_2$, Braunstein $\ddot{Mn}$, Eisenoxyd $\dddot{Fe}_2$, Kupfervitriol $\dot{Cu}\ddddot{S} + 5\dot{H}_2$.

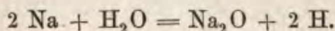
Der Sauerstoff wurde zuerst von *Scheele* im Jahre 1774 durch Kochen von Braunstein mit Schwefelsäure und gleichzeitig von *Priestley* durch Erhitzen von Quecksilberoxyd dargestellt. Scheele nannte denselben Feuerluft, *Lavoisier* im Jahre 1781 Oxygenium (von ὀξύς und γεννάειν), Säureerzeuger, weil er glaubte, dass derselbe allein Säuren zu bilden im Stande sei. Da der Sauerstoff zum Athmen nothwendig ist, so nannte man ihn auch Lebensluft.

Wasserstoff. H = 1.

Vork. Wasserstoff kommt nur in Verbindung besonders mit Sauerstoff als Wasser vor, welches 11·1 Gew. pCt. Wasserstoff enthält. Derselbe ist ein wesentlicher Bestandtheil fast aller Thier- und Pflanzenstoffe.

Darst. 1. Durch Elektrolyse des Wassers, welches mit etwas Schwefelsäure vermischt ist. Dabei erhält man beide Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff und zwar, wenn man dieselben getrennt auffängt, 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff.

2. Man wirft Kalium- oder Natriumstückchen auf Wasser. Dabei verbindet sich das Metall mit dem Sauerstoff des Wassers und bildet ein im Wasser leicht lösliches Metalloxyd und Wasserstoff entweicht. Bei Anwendung von Kalium entzündet sich das Wasserstoffgas in Folge der bei dem chemischen Process auftretenden Wärme. Will man den Wasserstoff aufsammeln, so bringt man in einen umgekehrten, mit Wasser gefüllten Cylinder, welcher in Wasser steht, mittelst einer Pincette ein Stückchen Natrium. Dasselbe steigt in dem Wasser auf, und es sammelt sich bald Wasserstoff an.



$$2\ Na + H_2O = Na_2O + 2\ H.$$

Hierbei tritt das Natrium an die Stelle des Wasserstoffs, es findet eine *bstitution* statt.

leitet Wasserdampf über Eisen, welches in einer Glas- oder re zum Glühen erhitzt ist. In der Glühhitze zersetzt das Eisen

Schwefel verbrennt mit schön blauem Licht, Phos
hellleuchtender Flamme. Aber auch solche Körp
sphärischen Luft nicht verbrennen, thun dieses i
man an einer schraubenförmig aufgewickelten Uhr
Stück Feuerschwamm und taucht dieselbe in ei
Gefäss, so entzündet sich von dem brennenden S
brennt unter lebhaftem Funkensprühen. Bring
Löffelchen ein Stück brennendes Natrium in Sau
intensiv gelbem Lichte. *Die Producte der Verbr*
bindungen.

Nimmt man die Verbrennung von Phosphor
Glasflaschen vor, in welchen sich noch etwas Wa
das Gefäss mit weissen Nebeln, welche sich bald
handene Wasser hat alsdann seinen Geschmack v
beiden ersten Gefässen besitzt es einen stark sau
laugenhaften oder alkalischen Geschmack. Die N
bindungen der genannten Elemente und ertheil
den eigenthümlichen Geschmack. Die in Was
bindungen, welche einen sauren Geschmack bes
mit laugenhaftem Geschmack *Basen.* Statt des
bei der Unterscheidung von Säuren und Basen
von Lackmus — eines aus Flechten dargestell
dienen: derselbe wird durch die *Säuren roth* ge
durch Säuren geröthete Flüssigkeit wieder *blau*
Lösung, der s. g. *Lackmustinctur,* wendet ma
durch Eintauchen in blaue oder durch Säuren
Weinsteinsäure) geröthete Tinctur gefärbt si
muspapier.

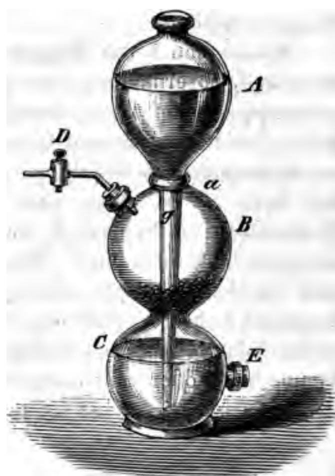
Bei einigen Körpern, wie beim Phosphor
nungsproducte, d. h. die Verbindungen dieser
Körper, bei andern, wie beim Schwefel und
tungsmitteln und Heizmaterialien, sind die
sichtbar, da sie als farblose Gase in die umgel

Der Sauerstoff bildet mit allen Grundsto
Verbindungen. Geht eine solche Verbindun
wickelung vor sich, so nennen wir diesen Proce
nennt man den Vorgang auch, mag er mit od
sich gehen, *Oxydation* und die Producte der
sich ein Element in mehr als einem Verhä
scheidet man mehrere *Oxydationsstufen;* so k
und Sauerstoff 5, zwischen Eisen und Sau
dationsstufen.

Es ist wohl selbstverständlich, dass
der Verbrennung zunehmen muss; indessen l
striren. An einer Wage wird ein Hufei

kugelförmigen Gefässen A, B, C, von welchen B und C fest mit einander verbunden sind. Das Gefäss A läuft nach unten in das Glasrohr g aus, welches in dem an B befindlichen Halse a luftdicht eingeschliffen ist, durch die Verengung zwischen C und B leicht hindurchgeht und bis fast auf den Boden von C reicht. Das Gefäss B ist durch ein Glasrohr D, welches ein Hahn verschliesst, mit der äussern Luft in Verbindung zu setzen und enthält eine Quantität Zinkabfälle. Füllt man den Apparat von A aus mit verdünnter Säure, so fliesst dieselbe in das Gefäss C, die in demselben wie in B befindliche Luft strömt aus dem geöffneten Rohr D aus und die Säure dringt durch die ringförmige Oeffnung zwischen dem Rohr g und der Verengung zwischen B und C in B ein und entwickelt in Berührung mit Zink Wasserstoff. Verschliesst man nun den Hahn D, so übt das sich bildende Wasserstoffgas auf die Flüssigkeit einen Druck aus und treibt dieselbe in das Gefäss C, aus welchem sie durch das Rohr g in das Gefäss A dringt. Es sind also jetzt Zink und Säure, von einander getrennt, die Wasserstoffentwicklung hört auf; beim Oeffnen des Hahnes D strömt das Gas aus, die Säure dringt in B ein und die Wasserstoffentwicklung beginnt von Neuem. Die Oeffnung E dient zum Ablassen der Flüssigkeit. Der Vortheil dieses Apparates leuchtet ein, es entwickelt sich nur so viel Wasserstoff, als gebraucht werden soll, auch ersetzt der Apparat einen Gasometer.

Fig. 4.



Das sich hier, wie in der Entwicklungsflasche, Fig. 3, bildende Wasserstoffgas ist nicht eher zu verwenden, besonders anzuzünden, als bis alle Luft ausgetrieben ist!

Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farbloses, durchsichtiges, geschmack- und geruchloses, permanentes Gas. Von der atmosphärischen Luft unterscheidet er sich wesentlich dadurch, dass er mit nicht leuchtender Flamme brennt.

Wasserstoff ist der leichteste aller Körper, er ist $14\frac{1}{2}$ mal leichter als atmosphärische Luft, sein V. G. ist 0·0692. Wegen dieser Eigenschaft eignet er sich vorzüglich zum Füllen kleiner Luftballons; Seifenblasen mit demselben gefüllt steigen sehr rasch empor. Lässt man einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder nur wenige Sekunden offen stehen, so ist das Gas verschwunden, wovon man sich durch Eintauchen eines brennenden Holzspans überzeugen kann; der Wasserstoff steigt in der schwereren Luft wie ein Kork in Wasser rasch auf. Hängt man einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder mit nach unten gerichteter Oeffnung auf, so findet sich das Gas selbst nach einigen Minuten noch vor.

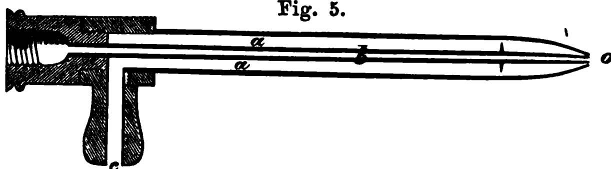
Taucht man in einen mit Wasserstoff gefüllten, mit der Oeffnung nach unten gehaltenen Cylinder einen brennenden Holzspan, so entzündet sich

das Gas an der Oeffnung, aber der Holzspan erlischt in dem Cylinder. Wasserstoff ist also nicht im Stande das Verbrennen zu unterhalten.

Beim Verbrennen des Wasserstoffs verbindet sich derselbe mit dem Sauerstoff der Luft, und es entsteht Wasser. Hält man über eine Wasserstoffflamme ein trockenes Glas, so beschlägt dasselbe, und es bilden sich Wassertröpfchen.

Mischt man 2 Vol. Wasserstoff mit 5 Vol. Luft, oder besser mit 1 Vol. Sauerstoff, so erhält man ein Gemisch, welches beim Berühren mit einem brennenden Span unter heftiger Explosion verbrennt. Füllt man eine Schweinsblase mit diesem Gemisch, *Knallgas* genannt, so kann man damit auf Seifenwasser Seifenblasen erzeugen und an diesen durch einen brennenden Span die Wirkung ohne Gefahr zeigen. Bei der Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff entsteht die höchste Temperatur, die wir zu erzeugen im Stande sind. Wegen der grossen Gefahr einer Explosion darf man das Gemisch nicht vorher bereiten, sondern muss beide Gase erst im Augenblick ihrer Verbindung zusammentreten lassen. Dieses geschieht entweder dadurch, dass man Sauerstoff aus einem Gasometer in eine Wasserstoffflamme bläst, oder indem man beide Gase aus einem *Daniell'schen Hahn* ausströmen lässt. Dieser hat die aus Fig. 5 zu ersehende Einrichtung: die beiden

Fig. 5.



concentrischen Röhren a und b werden mittelst einer Schraube an dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer befestigt, aus welchem dieses Gas durch das innere Rohr b ausströmt. Durch das seitliche Rohr c strömt Wasserstoff in das umgebende Rohr a und beide Gase treffen sich an der Mündung o. In der so erhaltenen spitzen Flamme des *Knallgasgebläses* lassen sich Platin und andere strengflüssige (schwerschmelzbare) Substanzen schmelzen. Eisen verbrennt darin unter sehr lebhaftem Funkensprühen und ein Stückchen Kreide glüht darin so lebhaft, dass es ein sonnenähnliches Licht verbreitet, welches unter dem Namen des *Drummond'*schen Kalklichtes zum Signallicht auf Leuchtthürmen und zur Beleuchtung mikroskopischer Objecte verwandt wird.

Lässt man eine kleine spitze Wasserstoffflamme in einem zollweiten beiderseits offenen Glasrohr brennen, so entsteht ein sehr lauter Ton, wobei die Flamme ihre Form ändert. Man nennt diese Vorrichtung eine *chemische Harmonika*.

Verbindungen.

Die wichtigste aller Verbindungen des Wasserstoffs ist die mit Sauerstoff: das *Wasser*. Bei der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft ver-

bindet er sich mit Sauerstoff zu Wasser $2\,H + O = H_2O$. Hält man über eine Wasserstoffflamme ein trockenes Glas, so beschlägt dasselbe, und nach kurzer Zeit bilden sich Tropfen, welche als Wasser zu erkennen sind. Ebenso entsteht Wasser beim Verbrennen des Wasserstoffs durch reinen Sauerstoff im Knallgasgebläse, und zwar vereinigen sich stets 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff. Die beiden Elemente verbinden sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst in der Glühhitze oder durch einen elektrischen Funken. Aber in Berührung mit reinem Platinblech oder besser mit Platinschwamm geht die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Es beruht hierauf das bekannte *Döbbereiner'sche Feuerzeug,* bei welchem Wasserstoff aus einer feinen Spitze gegen Platinschwamm strömt und dadurch entzündet wird.

Wasserstoff ist auch im Stande gewissen Metalloxyden in der Glühhitze den Sauerstoff zu entreissen, mit diesem Wasser bildend, und das Metalloxyd in Metall zu verwandeln, dasselbe zu *reduciren.* Eine solche Reduction zeigt sich am besten, wenn man schwarzes Kupferoxyd in einer Glasröhre, welche in der Mitte zu einer Kugel erweitert ist (*Kugelröhre*) erhitzt, während ein Strom *trockenes* Wasserstoffgas darüber geleitet wird: das Kupferoxyd geräth ins Glühen und wird unter Entweichen von Wasserdampf, welcher sich an den kälteren Theilen des Glasrohrs niederschlägt, zu rothem Kupfer reducirt.

Um das Wasserstoffgas zu trocknen, d. h. von dem ihm beigemengten Wasserdampf zu befreien, wird dasselbe durch ein U-förmig gebogenes Glasrohr geleitet, welches mit Stücken von geglühtem Chlorcalcium gefüllt ist. (Man erhält dieses durch Auflösen von Kreide oder Marmor in Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Glühen des festen Rückstandes.) Das Chlorcalcium ist eine poröse Masse, welche Wasserdampf sehr begierig aufnimmt, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man ein Stückchen desselben in einem offenen Schälchen 1—2 Tage liegen lässt; dasselbe hat dann so viel Wasser angezogen, dass es sich in demselben auflöst: es ist zerflossen. Substanzen, welche in ähnlicher Weise wirken, nennt man *hygroskopisch.*

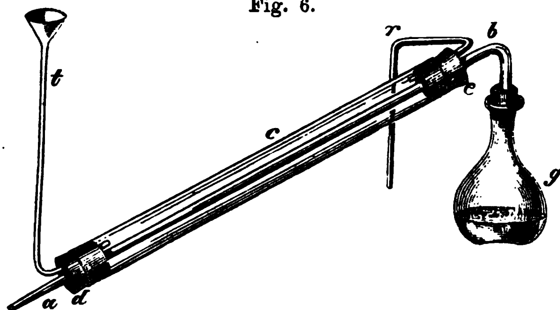
Das **Wasser** ist im reinen Zustande von fadem Geschmack, ohne Geruch, in dünnen Schichten farblos durchsichtig, in dickeren von grünblauer Farbe. Es kann alle 3 Aggregatzustände annehmen. Unter 0^0 ist es fest oder Eis, dessen V. G. 0·94. Bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand dehnt es sich beträchtlich (um $^1/_{10}$) aus, worauf das Sprengen der Gefässe, in denen es gefriert und das Bersten der Felsen u. s. w. beruht. Bei $+ 4^0$ hat es seine grösste Dichtigkeit. Das Wasser bildet bei jeder Temperatur an seiner Oberfläche Wasserdampf, und selbst Eis zeigt diese Eigenschaft, es *verdunstet;* bei 100^0 siedet es: es bildet auch im Innern Dampf. Das V. G. des Wasserdampfes ist 0·622, also Wasserdampf wiegt 0·622 mal so viel als das gleiche Volumen Luft von derselben Temperatur und bei demselben Druck. Beim Uebergang von Wasser in Dampf von 100^0 vergrössert sich das Volumen um das 1700fache.

Um die mechanische Wirkung des gefrierenden Wassers in auffallender Weise zu zeigen, legt man gusseiserne Hohlcylinder von etwa 160 Mm. Länge und 50 Mm. äusserem Durchmesser bei 15 Mm. Wandstärke mit Wasser gefüllt und mit einer Schraube verschlossen in eine Mischung von Kochsalz und Schnee. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zerspringt der Cylinder unter lebhaftem Knall.

Fast alles in der Natur vorkommende Wasser ist nicht rein, das meiste Quell- und Flusswasser enthält fremde Substanzen aufgelöst, die demselben einen verschiedenen Geschmack ertheilen. Zu diesen gelösten Stoffen kommen in sehr vielen Fällen noch feste, ungelöste Substanzen, welche im Wasser suspendirt sind. Von den letzteren Stoffen lässt sich das Wasser befreien, indem man es durch eine Schicht reinen Sand sickern lässt, es hindurch *filtrirt*. Man wendet bei der Filtration grosser Wassermassen Behälter an, welche unten eine Lage groben Kies, dann eine dicke Schicht Sand und darüber wieder eine Lage Kies enthalten. Das oben aufgegossene Wasser kommt unten ganz klar zum Vorschein. Man erhält auch klares Wasser aus trübem, indem man dasselbe aus einem Behälter ausfliessen lässt, dessen Oeffnung mit einem Stück von reinem Badeschwamm verstopft ist.

Um chemisch reines Wasser zu erhalten, wird es durch Wärme verdampft, die Dämpfe dann durch Abkühlung wieder niedergeschlagen: es wird *destillirt*, wobei die im Wasser gelösten, nicht flüchtigen Substanzen zurückbleiben. Um kleinere Mengen Wasser oder einer anderen Flüssigkeit zu destilliren, wendet man zweckmässig einen *Liebig*'schen *Kühler* an, der das Princip der Condensationsvorrichtungen, wie sie überhaupt für derartige Zwecke angewandt werden, anschaulich darlegt. Fig. 6 zeigt einen aus Glas hergestellten Kühler. Das Glasrohr a b ist umgeben von einem weiteren Rohr c, welches an beiden Enden mit dicht anschliessenden Korken, durch welche das Rohr a b hindurchgeht, verschlossen ist. Durch den unteren Kork d geht noch das Trichterrohr t und durch den Kork e das abwärtsgebogene Rohr r. Das Rohr a b

Fig. 6.



ist mit dem Ende b mit einem Gefäss g verbunden, in welchem Wasser oder eine andere Flüssigkeit gekocht wird, die Dämpfe entweichen durch a b. Damit sie hier vollständig condensirt werden, wird das Rohr c durch den Trichter t mit kaltem Wasser gefüllt, dasselbe steigt allmählich in c auf und umgiebt das Rohr a b, bis es endlich durch das Rohr r in ein untergesetzte Gefäss abfliesst. Im obern Theil von c bei e wird das Wasser durch den Dampf erwärmt, es wird also warmes Wasser abfliessen, während unten bei d stets kaltes Wasser zufliesst und den letzten Rest der Dämpfe nieder

schlägt. Das reine destillirte Wasser fliesst bei a ab. Wird in dem Gefäss g eine mit Indigolösung gefärbte Kochsalzlösung gekocht, so ist das bei a abfliessende Wasser farblos und hinterlässt beim Verdunsten auf einem Uhrschälchen nichts, während aus der in g zurückbleibenden, gefärbten Flüssigkeit beim Verdunsten Kochsalzkrystalle sich ausscheiden.

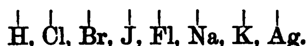
Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für die verschiedensten Substanzen. In der Regel löst sich ein Körper in warmem Wasser in grösserer Menge als in kaltem. Hat das Wasser von einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur so viel gelöst, als es überhaupt lösen kann, so nennt man eine solche Lösung *gesättigt*. Kühlt man eine bei höherer Temperatur gesättigte Salzlösung, z. B. eine Salpeterlösung, langsam ab, so scheidet sich die entsprechende Menge Salz meist in regelmässiger Form, in *Krystallen* aus. Das Auflösen einer Substanz wird durch Umrühren der Flüssigkeit bedeutend beschleunigt. Wirft man Stücke Kochsalz, Kupfervitriol oder Zucker in einen mit Wasser gefüllten Cylinder, und hängt Stücke derselben Substanz in einem Sieb von Drahtnetz in den obern Theil eines mit Wasser gefüllten Gefässes, so löst sich im letzteren Falle die Substanz sehr viel rascher auf als im ersteren.

Viele chemische Verbindungen können wir dadurch aus einer bekannten Verbindung entstanden denken, dass an die Stelle eines Bestandtheils ein anderes Element getreten ist. So tritt bei der Einwirkung von Natrium auf Wasser Na an die Stelle von H und es entsteht Natriumoxyd:



$$2\,Na + H_2O = Na_2O + 2\,H.$$

Durch Einwirkung von Natrium auf Schwefelsäure H_2SO_4 entsteht schwefelsaures Natron Na_2SO_4 und Wasserstoff, durch Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure schwefelsaures Zinkoxyd $ZnSO_4$. Während aber 1 Atom Natrium an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff tritt, ersetzt 1 Atom Zink 2 Atome Wasserstoff. Wenn wir andere Zersetzungen betrachten und dabei den Wasserstoff zu Grunde legen, so finden wir mehrere Elemente, die wie Natrium in der Regel 1 Atom Wasserstoff ersetzen, wir nennen dieselben *einwerthige Elemente* und bezeichnen diese Eigenschaft durch einen senkrechten Strich. Hierzu gehören:



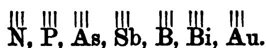
$$\overset{|}{H},\ \overset{|}{Cl},\ \overset{|}{Br},\ \overset{|}{J},\ \overset{|}{Fl},\ \overset{|}{Na},\ \overset{|}{K},\ \overset{|}{Ag}.$$

Von anderen Elementen ersetzen 1 Atom 2 Atome der einwerthigen Elemente, wir nennen dieselben deshalb *zweiwerthige Elemente,* angedeutet durch 2 senkrechte Striche, wie:



$$\overset{||}{O},\ \overset{||}{S},\ \overset{||}{Ca},\ \overset{||}{Ba},\ \overset{||}{Sr},\ \overset{||}{Mg},\ \overset{||}{Al},\ \overset{||}{Fe},\ \overset{||}{Ni},\ \overset{||}{Co},\ \overset{||}{Mn},\ \overset{||}{Zn},\ \overset{||}{Cd},\ \overset{||}{Cu},\ \overset{||}{Pb},\ \overset{||}{Hg},\ \overset{||}{Cr}.$$

In derselben Weise kennen wir *dreiwerthige Elemente,* angedeutet durch 3 senkrechte Striche, wie:



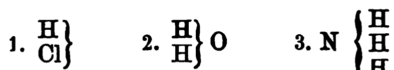
$$\overset{|||}{N},\ \overset{|||}{P},\ \overset{|||}{As},\ \overset{|||}{Sb},\ \overset{|||}{B},\ \overset{|||}{Bi},\ \overset{|||}{Au}.$$

und *vierwerthige*

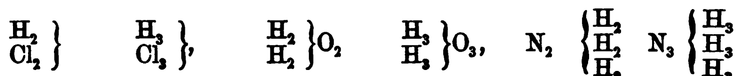


Elemente gleicher Werthigkeit ersetzen sich gegenseitig zu je einem Atom, Elemente verschiedener Werthigkeit je nach der Grösse ihrer Werthigkeit. Im Verhältniss ihrer Werthigkeit sind die Elemente *gleichwerthig* oder *äquivalent*.

Um diese Vertretungen anschaulicher zu machen, hat man 3 bekannte Verbindungen, *Chlorwasserstoff, Wasser* und *Ammoniak,* als Schemata, als Vorbilder aller übrigen gewählt und die darin enthaltenen Elemente getrennt neben einander gestellt in folgender Weise:



Diese Verbindungen nennt man die Vorbilder oder *Typen* der übrigen und die Schreibweise der Formeln in dieser Art die *typische Schreibweise.* Die Gründe für die Annahme dieser 3 Typen werden wir später kennen lernen. Durch Verdoppelung oder Verdreifachung obiger Typen erhalten wir dann:



Lassen wir in diesen Formeln die Vertretung stattfinden, so erhalten wir für manche Betrachtungen anschaulichere Formeln, und wir werden uns derselben gelegentlich bedienen.

Man hat in neuester Zeit angefangen die Elemente nur nach ihrem chemischen Verhalten, nach ihrer Werthigkeit einzutheilen und diese Eintheilung an die Stelle der üblichen in Metalle und Metalloide zu setzen.

Der Wasserstoff (Hydrogenium, von ὕδωρ Wasser und γεννάω, ich erzeuge) ist zuerst dargestellt von *Cavendish* 1781. Um dieselbe Zeit lehrte *Lavoisier* die chemische Natur des Wassers kennen.

Stickstoff. $\overset{\text{III}}{N} = 14$.

Vork. Im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, welche 79 Vol. ($^4/_5$) Stickstoff enthält. Ausserdem ist er ein wesentlicher Bestandtheil vieler Thier- und Pflanzenstoffe und einiger Fossilien, welche aus diesen stammen, wie Steinkohlen, Salpeter.

Darst. Man entzieht atmosphärischer Luft den Sauerstoff:

1. Unter einer mit Wasser abgesperrten Glocke verbrennt man Alkohol, eine Kerze oder am besten Phosphor. Die brennenden Körper verlöschen nach kurzer Zeit, und das Wasser steigt. Bei Anwendung von Phosphor ist die Glocke mit weissen Nebeln (Phosphorsäure) erfüllt, welche sich bald senken.

2. Man leitet durch ein mit Kupferdrehspänen gefülltes, glühendes Porcellanrohr trockene Luft; dabei verbindet sich der Sauerstoff mit dem Kupfer zu Kupferoxyd.

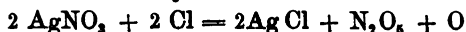
Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses, permanentes Gas vom V. G. 0·972. Nicht brennbar, unterhält weder das Verbrennen noch das Athmen, ein brennender Holzspan erlischt in Stickstoff, daher sein Name. 1 Vol. Wasser absorbirt 0·02 Vol. Stickstoff.

Verbindungen.

Der Stickstoff geht nur sehr schwer mit anderen Elementen Verbindungen ein. Beim Durchschlagen vieler elektrischer Funken durch ein feuchtes Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff entsteht eine Spur Salpetersäure, ebenso wirkt der Blitz. Mit Sauerstoff verbindet sich der Stickstoff in 5 Verhältnissen:

1. Stickstoffoxydul . . . . N_2O
2. Stickstoffoxyd . . . . $N_2O_2 = NO$
3. Salpetrige Säure-Anhydrit . . . . N_2O_3
4. Untersalpetersäure . . . . $N_2O_4 = NO_2$
5. Salpetersäureanhydrit (ἀ, ἀν un- ohne, ὕδωρ Wasser) . . N_2O_5.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist die *Salpetersäure*, aus welcher die andern Verbindungen dargestellt werden. Das *Anhydrit der Säure*, die s. g. wasserfreie Säure N_2O_5 erhält man durch Ueberleiten von Chlor über erwärmtes salpetersaures Silberoxyd:



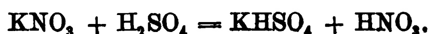
$$2\,AgNO_3 + 2\,Cl = 2\,AgCl + N_2O_5 + O$$

oder durch Erhitzen von Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrit als einen krystallisirten, schmelzbaren, leicht zersetzbaren Körper, der sich mit Wasser verbindet und zu *Salpetersäure* (auch Salpetersäurehydrat genannt) wird:



$$N_2O_5 + H_2O = H_2ON_2O_5 = H_2N_2O_6 = 2\,HNO_3.$$

Salze der *Salpetersäure* kommen in der Natur vor: indischer oder Kalisalpeter und Chili- oder Natronsalpeter. Die Säure wird aus beiden dargestellt, indem man das grobgepulverte Salz in einer Glasretorte mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure vorsichtig erhitzt. Um die Wärme gleichmässiger zu vertheilen, legt man die Retorte in eine eiserne Schale mit Sand (*Sandbad*) und erhitzt durch eine untergestellte Lampe. Hierbei entwickeln sich Dämpfe von Salpetersäure, welche sich im Halse der Retorte condensiren und in einen auf den Hals aufgesteckten grossen Kolben, der durch Betröpfeln mit kaltem Wasser kühl gehalten wird, hinabfliessen. Der Inhalt der Retorte schmilzt anfangs, wird immer dickflüssiger, bis er schliesslich erstarrt. Dann enthält die Retorte saures schwefelsaures Kali.



$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

Bei Anwendung von Natronsalpeter ist der Process derselbe.

In chemischen Fabriken stellt man die Salpetersäure in grossen Quantitäten dar, indem man Natronsalpeter mit Schwefelsäure in geräumigen

Glasretorten oder in gusseisernen oder thönernen Cylindern erhitzt. Die überdestillirende

Salpetersäure HNO_3 ist eine farblose, sauer riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren V. G. 1·52 ist. Sie wird bei — 50° fest, siedet bei 86°, zieht Wasser aus der Luft an und färbt sich im Sonnenlicht gelb, weil sich ein Theil in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff zerlegt. Sie färbt die Haut, Wolle, Seide und Federn gelb und ist eine sehr ätzende Flüssigkeit, die leicht einen Theil ihres Sauerstoffs an oxydirbare Substanzen, wie Phosphor und Schwefel abgibt und viele Metalle auflöst. Erwärmt man einige Tropfen Salpetersäure in einem Reagensglas und fügt Kupferdrehspäne hinzu, so lösen sich dieselben unter Bildung einer blaugrünen Flüssigkeit und Entwicklung rother Dämpfe auf. Setzt man zu erwärmter Salpetersäure einige Tropfen Indigolösung, so wird dieselbe entfärbt. Die Salpetersäure ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, wobei das Volumgew. abnimmt. Die Säure vom V. G. 1·42 wird wohl als eine besondere Verbindung von Salpetersäure mit Wasser, als ein *Hydrat* von der Zusammensetzung 3 H_2O, 2 HNO_3 betrachtet. Diese Verbindung ist durch einen constanten Siedepunkt von 123° und ihre Unveränderlichkeit beim Kochen und im Sonnenlicht ausgezeichnet.

Wird eine mit vielem Wasser verdünnte Salpetersäure destillirt, so geht anfangs reines Wasser über unter beständiger Erhöhung des Siedepunktes bis derselbe bei 123° constant wird und eine Säure von obiger Zusammensetzung und dem V. G. 1·42 überdestillirt.

Verdünnte Salpetersäure ist unter dem Namen *Scheidewasser* bekannt, weil dasselbe Silber und Kupfer, nicht aber Gold löst, dieses also von jenen scheidet.

Setzt man zu Salpetersäure vorsichtig eine Auflösung von Kali, so kann man es dahin bringen, dass diese Flüssigkeit weder das rothe Lackmuspapier blau, noch das blaue roth färbt. Wir nennen eine solche Flüssigkeit eine *neutrale*. Die Eigenschaften der Säure und Base haben sich gegenseitig aufgehoben, *neutralisirt*. Es geht hierbei ein chemischer Process vor sich, wie wir schon aus der sehr beträchtlichen Temperaturerhöhung schliessen können, die hierbei stattfindet. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so erfüllt sich dieselbe mit langen säulenförmigen Krystallen, welche wir als Salpeter erkennen. Es hat sich hier die Salpetersäure mit dem Kali unter gleichzeitiger Bildung von Wasser zu einer neutralen Verbindung, welche wir ein *Salz* nennen, vereinigt.



$$HNO_3 + KHO = KNO_3 + H_2O.$$

Man nennt dieses Salz salpetersaures Kali, weil es aus Salpetersäure und Kali entstanden ist.

Wir können diesen Vorgang auch so deuten, dass K und H ihre Plätze wechseln, dass K an die Stelle des H tritt. *Diese Eigenschaft der Säuren und Basen, mit einander Salze zu bilden,* macht den Hauptcharakter derselben aus, und wir nennen hiernach auch solche Substanzen Säuren und Basen, welche

mit einander salzartige Verbindungen bilden, gleichgültig, ob sie sauer oder alkalisch schmecken oder Lackmuspapier verändern. So ist Sand eine Säure, Kieselsäure, und Quecksilberoxyd eine Base, obwohl beide, in Wasser unlöslich keinen Geschmack besitzen, aber Salze bilden können.

Die Entwicklung der rothen Dämpfe beim Erwärmen mit Kupfer, sowie die Entfärbung der Indigolösung können uns als Erkennungsmittel der Salpetersäure dienen. Einige Stoffe, wie Kupfer, Quecksilber, Kupfervitriol und andere, erkennen wir an ihren äussern Merkmalen, andere an besonderen Erscheinungen, welche sie unter bestimmten Umständen oder beim Zusammenbringen mit andern bekannten Stoffen zeigen. Treten bei der Einwirkung eines bekannten Körpers auf einen unbekannten solche Erscheinungen auf, welche auf das Vorhandensein eines ganz bestimmten Stoffes schliessen lassen, so nennen wir diese Erscheinung eine *Reaction,* den dabei angewandten Stoff das *Reagens*. So ist z. B. Kupfer und Indigo ein Reagens auf Salpetersäure, ein glimmender Holzspan ein Reagens auf Sauerstoff. Ein solches Reagens muss zuverlässig und empfindlich sein, d. h. wir müssen mit demselben die kleinsten Mengen eines Stoffes nachweisen können. Die obengenannten Reagentien zeigen aber nur freie Salpetersäure an; will man dieselbe im Salpeter nachweisen, so ist es nöthig, die Säure vor dem Zusatz von Kupfer oder Indigo durch Schwefelsäure aus der Verbindung freizumachen.

2. **Untersalpetersäure** NO_2. Die rothen Dämpfe, welche beim Erwärmen von Salpetersäure mit Kupfer entstehen, sind vorzugsweise diese Verbindung. Wird Salpetersäure stark erhitzt, so treten dieselben rothen Dämpfe auf. Diese bilden sich bei der Darstellung von Salpetersäure, wenn weniger als die in obiger Formel geforderte Schwefelsäure vorhanden ist. Wendet man 2 Vbg. Salpeter und nur 1 Vbg. Schwefelsäure an, so kann nur bei sehr starkem Erhitzen alle Salpetersäure ausgetrieben werden:



$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3.$$

Hierbei zerfällt ein Theil der Salpetersäure in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche dann von der übrigen Salpetersäure in der Vorlage zu einer rothen Flüssigkeit absorbirt wird: *rothe rauchende Salpetersäure.* Dieselbe ist eine äusserst ätzende, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser grün, blau und zuletzt farblos wird. Die rothe rauchende Salpetersäure wirkt in hohem Grade oxydirend: Giesst man zu etwa 10 CC. derselben 5 CC. Terpentinöl, so findet eine Verbrennung des letzteren unter sehr lebhafter Feuererscheinung statt. Der Versuch erfordert wegen der umhergeschleuderten Säure Vorsicht und ist nur unter einem gut ziehenden Schornstein vorzunehmen! Erwärmt man die rothe Salpetersäure gelinde, so entweicht Untersalpetersäure, die sich in gut abgekühlter Vorlage zu einer rothen Flüssigkeit verdichtet, welche bei -10^0 fest und weiss wird, bei $+22^0$ siedet und rothbraune Dämpfe bildet, welche die Athmungsorgane stark angreifen.

Die Untersalpetersäure zerfällt mit Basen in ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen, deshalb betrachtet man dieselbe als

keine eigentliche Säure. Mit Wasser zerfällt sie in Salpetersäure und Stickstoffoxyd.

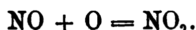
3. **Salpetrige Säure**, HNO_2, ist besonders in Verbindungen bekannt. Schmilzt man salpetersaures Kali oder Natron, so erhält man unter Entweichen von Sauerstoff salpetrigsaure Alkalien KNO_2. Diese Salze entwickeln mit Schwefelsäure gelbrothe Dämpfe des Anhydrits N_2O_3.

4. **Stickstoffoxyd**, NO, ist ein farbloses, permanentes Gas vom V. G. 1·04 und ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Es wird erhalten, wenn man Kupfer in der in Fig. 3 S. 16 abgebildeten Entwicklungsflasche mit verdünnter Salpetersäure übergiesst. Man fängt das Gas in Cylindern über Wasser auf.



$$8\,HNO_3 + 3\,Cu = 3\,Cu\,N_2O_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Oeffnet man ein mit Stickstoffoxyd gefülltes Gefäss, so entstehen sofort rothe Dämpfe, indem sich der Sauerstoff der Luft mit demselben zu Untersalpetersäure verbindet.



$$NO + O = NO_2.$$

Taucht man in den Cylinder, während sich die rothen Dämpfe bilden, einen bis auf den Boden reichenden Streifen Lackmuspapier, so wird derselbe in den Dämpfen geröthet, in dem Stickstoffoxyd aber nicht verändert.

Füllt man einen Cylinder halb mit dem Gase und lässt einige Luftblasen zutreten, so erfüllt sich der Cylinder unter Vermehrung des Volumens mit rothen Dämpfen, diese verschwinden aber bald, das Volumen des Gases vermindert sich, wie an dem Steigen des Wassers zu sehen ist. Bei Zutritt der Luft entsteht zuerst Untersalpetersäure, die aber durch das vorhandene Wasser in Salpetersäure, die von Wasser aufgelöst wird, und in Stickstoffoxyd zersetzt wird. Deshalb kann derselbe Versuch mit demselben Material mehrmals wiederholt werden.

Giesst man in einen mit Stickstoffoxyd gefüllten Cylinder, nachdem man die verschliessende Glasplatte etwas zur Seite geschoben hat, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und schüttelt um, so entzündet sich die Mischung beim Berühren mit einem brennenden Span und verbrennt mit blendendem Glanze.

Das Stickstoffoxyd ist in Wasser nur wenig, in Eisenvitriollösung leicht löslich und färbt dieselbe dunkelbraun.

5. **Stickstoffoxydul**, N_2O. Dieses entsteht durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak in einer Glasretorte, wobei dasselbe schmilzt und in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt:



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas vom V. G. 1·53; unter einem Druck von 35 Atmosphären verwandelt es sich bei 0° in eine Flüssigkeit. 1 Vol. Wasser absorbirt gegen 0·75 Vol. des Gases. Brennende Körper, wie Schwefel, Phosphor, Holz, verbrennen in dem Stickstoffoxydul fast wie im Sauerstoff. Es lässt sich mit Sauerstoff gemischt einathmen, wirkt dabei aber berauschend wie alkoholische Getränke, weshalb es den Namen *Lustgas* führt.

In grösserer Menge eingeathmet, macht es unempfindlich gegen Schmerz und wird deshalb bei chirurgischen Operationen angewendet.

Die Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff, *Ammoniak* NH_3 wird später bei den Metallen besprochen werden.

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, sie besteht aus

	dem Vol. nach	dem Gew. nach
Sauerstoff	20·93	23·13
Stickstoff	79·07	76·87
	100,00	100,00

oder in runder Zahl aus 21 Vol. Sauerstoff und 79 Vol. Stickstoff. Ausserdem finden sich stets wechselnde Mengen Wasserdampf, durchschnittlich $^1/_{60}$—$^1/_{100}$, und Kohlensäure $^1/_{2000}$ des Volumens. Die Menge des Wasserdampfes hängt im Allgemeinen von der Temperatur ab, sie ist im Sommer grösser als im Winter. Die Menge der Kohlensäure ist ziemlich constant, nur durch lokale Einflüsse steigt dieselbe, so enthält die Luft der mit Menschen überfüllten Räumen bis zu $^1/_{400}$ Kohlensäure. Die Luft ist ein permanentes Gas, bei einer Kälte von — 110° und einem gleichzeitigen Druck von 50 Atmosphären war sie nicht zu condensiren. Dass Sauerstoff und Stickstoff in der Luft nur gemengt und nicht chemisch verbunden sind, dafür spricht, dass 23·1 : 76·8 nicht im Verhältniss der Verbindungsgewichte von Stickstoff und Sauerstoff stehen, dann aber besonders, dass die vom Wasser absorbirte Luft eine andere Zusammensetzung zeigt, diese besteht aus 70 Vol. N und 30 Vol. O, ist also sauerstoffreicher. Das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff der Luft hat sich an allen Orten und zu allen Jahres- und Tageszeiten als constant herausgestellt.

Um das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der Luft annähernd zu bestimmen, sperrt man in einem dem Vol. nach eingetheilten (calibrirten) Cylinder ein bestimmtes Quantum Luft über Quecksilber ab und bringt ein Stückchen feuchten Phosphor an einem Draht befestigt in den oberen Theil des Cylinders. Der Phosphor nimmt den Sauerstoff aus der Luft fort, und nach einiger Zeit hat sich das Gasvolumen um $^1/_5$ vermindert.

Der Stickstoff wurde 1772 von *Rutherford* als Bestandtheil der atmosphärischen Luft entdeckt und einige Jahre später von *Scheele* und *Lavoisier* näher untersucht. *Chaptal* gab ihm den Namen *Nitrogen*, weil derselbe im Salpeter, Nitrum, enthalten ist.

Die Salpetersäure beschreibt zuerst *Geber* (um 800).

Das Stickstoffoxydgas wurde von *van Helmont* 1620 entdeckt und von *Priestley* 1772 näher untersucht.

Das Stickstoffoxydul wurde 1776 von *Priestley* entdeckt.

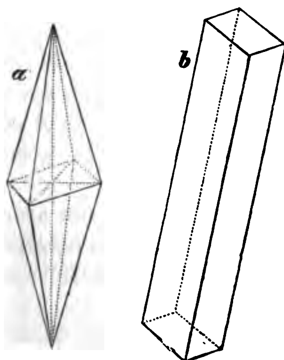
Um die Kenntniss der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft haben sich besonders *Scheele* 1775 und *Lavoisier* verdient gemacht.

Schwefel. $\overset{II}{S} = 32$.

Vork. Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet sich im freien Zustande (*gediegen*), meist mit erdigen Massen vermengt, besonders in vulkanischen Gegenden Siciliens. Mit Metallen verbunden findet sich der Schwefel im Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinnober u. s. w., mit Sauerstoff und Metallen verbunden im Gips und Schwerspath. In kleinerer Menge ist er im Thier- und Pflanzenkörper enthalten.

Eigensch. Der Schwefel ist ein spröder, fester Körper, von gelber Farbe, undurchsichtig oder durchscheinend, geschmacklos und fast geruchlos, Nichtleiter der Wärme und Elektricität. Beim Reiben wird er elektrisch. Sein V. G. ist 2·045. Beim Erwärmen in der Hand knistert er und schmilzt beim Erhitzen (in einem Glaskolben) bei 111° zu einer hellbraunen, dünnen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder zu gelbem Schwefel wird. Bei etwa 200° wird der Schwefel dunkelbraun und so dickflüssig, dass er nur schwer aus dem Gefäss fliesst. Erhitzt man weiter, so wird er über 250° wieder dünnflüssig. Kühlt man den bei ungefähr 200° dickflüssigen Schwefel durch Eingiessen in kaltes Wasser rasch ab, so erstarrt er zu einer durchscheinenden, elastischen, braunen Masse vom spec. Gew. 1·95. Nach einigen Tagen jedoch wird dieser weiche Schwefel wieder fest, gelb, spröde und undurchsichtig. In Wasser ist der Schwefel unlöslich, in Schwefelkohlenstoff dagegen löst er sich leicht, und beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt der Schwefel in Rhombenoktaeden. Dieselbe Form zeigen auch die Schwefelkrystalle, welche sich an den Kratern der Vulkane finden, Fig. 7 a.

Fig. 7.



Schmilzt man dagegen Schwefel in einem Tiegel und lässt ihn so weit erkalten, dass die Oberfläche des Schwefels eben fest wird und giesst dann den im Innern noch flüssigen Schwefel ab, so findet man nach dem Zerschlagen des Tiegels die Wände mit durchsichtigen Nadeln bedeckt, welche die Form schiefer rhombischer Prismen besitzen, Fig. 7 b. Die obigen Oktaeder und diese Prismen gehören zwei verschiedenen Krystallsystemen an, es sind zwei Körperformen, welche nicht auseinander herzuleiten sind. Man nennt diese Eigenschaft des Schwefels, in zwei verschiedenen Formen zu krystallisiren, *Dimorphismus*, der Schwefel ist also *dimorph* (δις doppelt und μορφη Gestalt).

Der durch plötzliches Abkühlen erhaltene elastische Schwefel zeigt gar keine bestimmte Gestalt, er ist gestaltlos: *amorph.* Nach einiger Zeit werden die elastischen Fäden undurchsichtig und spröde, und unter dem Mikroskop

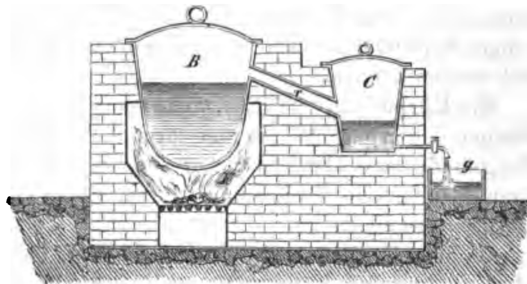
erkennt man in denselben dann ein Aggregat kleiner unvollkommener Krystalle; diesen Zustand nennt man *krystallinisch.* Das deutlichste Beispiel, wie derselbe Stoff in verschiedener Form vorkommen kann, zeigt wohl der Zucker. Derselbe ist als Kandiszucker krystallisirt, als Hutzucker krystallinisch und als Bonbon amorph.

Der Schwefel siedet bei 420° und bildet ein gelbbraunes Gas, dessen V. G. bei 800° 2·2 ist. Der Schwefel ist also ein flüchtiger Körper, er ist destillirbar. Lässt man den Schwefeldampf sich mit kalter Luft mischen, so geht er sofort in den festen Zustand über und erscheint dann als ein zartes gelbes Pulver, das unter dem Namen *Schwefelblumen* bekannt ist. Gegen 260° entzündet sich der Schwefel an der Luft und verbrennt mit blauer Flamme unter Bildung von schwefliger Säure.

Der Schwefel wird hauptsächlich zu Schwefelhölzern, Schiesspulver, Feuerwerkssätzen, zur Darstellung der schwefligen Säure und Schwefelsäure, in der Medicin u. s. w. verwandt.

Gewinnung. Der Schwefel wird am Orte seines Vorkommens aus dem mit Gestein verunreinigten Rohmaterial entweder durch Ausschmelzen oder durch Destillation gewonnen. Der beim letzteren Verfahren angewendete Destillirapparat ist in Fig. 8 dargestellt. Das Rohmaterial wird in dem gusseisernen Kessel B erhitzt, die Schwefeldämpfe entweichen durch das Rohr r und condensiren sich in dem Gefäss C, aus welchem der flüssige Schwefel in das Gefäss g abfliesst. Die Producte der Verbrennung von der Feuerung F entweichen nicht sofort in den Schornstein, sondern umspülen noch einen Raum, in welchem das Material vorgewärmt wird und aus welchem es nach B gelangt.

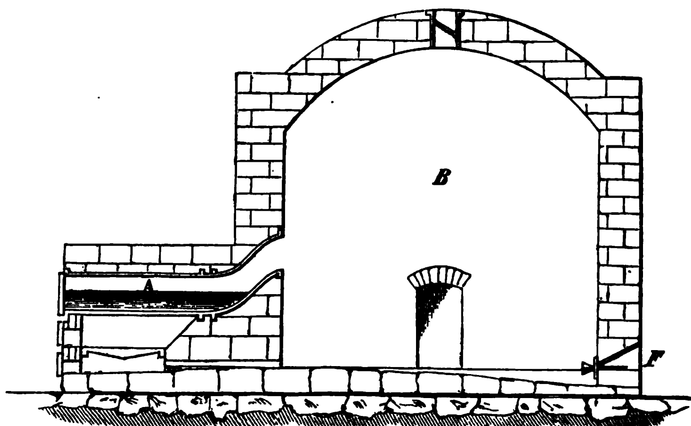
Fig. 8.



Der auf diese Weise erhaltene Schwefel, *Rohschwefel,* wird besonders im südlichen Frankreich einem eigenen Reinigungsverfahren unterworfen, er wird *raffinirt,* wobei dann entweder *Stangenschwefel* oder *Schwefelblumen* erhalten werden. Der hierzu dienende Apparat, Fig. 9 (s. S. 30), besteht im Wesentlichen aus einem gusseisernen Cylinder A, in welchem der Schwefel verdampft wird. Die Dämpfe gelangen in die Kammer B und fallen hier, durch kalte Luft abgekühlt, als *Schwefelblumen* nieder (*sublimirter Schwefel*). Durch das Eindringen der heissen Schwefeldämpfe erwärmt sich die Kammer B und zwar bei beschleunigter Destillation so, dass die Temperatur 111° übersteigt und in Folge dessen der Schwefel im flüssigen Zustande (als *destillirter Schwefel*) erhalten wird und bei F in ein untergesetztes Gefäss abgelassen werden kann. Aus diesem Gefäss wird der flüssige Schwefel in schwach

konische hölzerne Formen gefüllt, in welchen er dann zu Stangenschwefel erstarrt, oder es werden ganze Fässer mit demselben gefüllt. Verflüchtigt man innerhalb 24 Stunden 600 Pfd. Schwefel, so erhält man Schwefelblumen

Fig. 9.



dagegen erhält man flüssigen Schwefel, wenn man in derselben Zeit 3600 Pfd. Schwefel in Dampf verwandelt. Den Schwefelblumen haften stets kleine Mengen Schwefelsäure an, von welcher sie durch Waschen mit Wasser befreit werden können.

Ein Körper wird *destillirt*, wenn man denselben durch Erhitzen aus dem flüssigen in den gasförmigen und durch Abkühlen der Dämpfe wieder in den flüssigen Zustand überführt; derselbe wird *sublimirt*, wenn man denselben durch Erhitzen in Dampf und diesen durch Abkühlen in einen festen Körper verwandelt.

Da beim Erhitzen von Schwefelkies FeS_2 fast die Hälfte des Schwefels entweicht (durch Erhitzen einiger Stückchen dieses Minerals in einem Glasrohr erhält man Schwefel), so stellt man auch eine nicht unbedeutende Menge Schwefel aus diesem Material dar. Der meiste Schwefel kommt aus Sicilien, welches jährlich gegen 5,000,000 Ctr. ausführt.

Verbindungen.

Der Schwefel bildet 7 verschiedene Säuren, deren Anhydrite folgende Zusammensetzung haben:

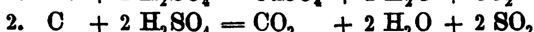
		Schwefel.	Sauerstoff.
1. Dithionige Säure, unterschweflige Säure . . .	S_2O_2	100	50
2. Pentathionsäure*)	S_5O_5	100	50
3. Tetrathionsäure*)	S_4O_5	100	62·5
4. Trithionsäure*)	S_3O_5	100	83·5
5. Monothionige Säure*), schweflige Säure . . .	$S\ O_2$	100	100
6. Dithionsäure, Unterschwefelsäure	S_2O_5	100	125
7. Monothionsäure, Schwefelsäure	$S\ O_3$	100	150

*) πεντα fünf und θειον Schwefel, τετρα vier, τρις drei, μονος eins.

1. Das Anhydrit der schwefligen Säure, SO_2, gewöhnlich kurz *schweflige Säure* genannt, entsteht durch directe Vereinigung des Schwefels mit Sauerstoff beim Verbrennen des Schwefels oder schwefelhaltiger Substanzen, sowie durch Desoxydation der Schwefelsäure. Im Grossen wird die schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies dargestellt, im Kleinen durch Erhitzen von Kupfer, Quecksilber oder Kohle mit Schwefelsäure in einem Glaskolben:



$$1.\quad Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2$$



$$2.\quad C + 2\,H_2SO_4 = CO_2 + 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

oder auch wohl durch Glühen von Braunstein und Schwefel:



$$MnO_2 + 2\,S = MnS + SO_2.$$

Die schweflige Säure, H_2SO_3, ist im freien Zustande nicht bekannt, das Anhydrit SO_2 ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch und dem V. G. 2·211. Brennende Körper erlöschen in ihm. Unter einem Druck von 3 Atmosphären oder bei einer Temperatur von — 15 bis 20° verdichtet sich dieselbe zu einer wasserhellen Flüssigkeit vom V. G. 1·49. Diese flüssige schweflige Säure stellt man dar, indem man das aus Kupfer und Schwefelsäure erhaltene Gas durch Chlorcalcium vollständig trocknet und durch ein mit einem Gemisch von Kochsalz und Schnee umgebenes Glasrohr leitet. Das Gas verdichtet sich zur Flüssigkeit und wird in dem Glasrohr aufbewahrt, indem man letzteres vor der Glasbläserlampe rasch zuschmilzt. Die flüssige schweflige Säure siedet schon bei — 10° und erzeugt bei ihrer Verdunstung eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung. Die gasförmige schweflige Säure wird von Wasser absorbirt, 1 Vol. Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur gegen 40 Vol. auf.

Die Lösung reagirt sauer und besitzt den Geruch des brennenden Schwefels in hohem Grade. Sie bleicht viele organische Farbstoffe und wird zum Bleichen der Wolle, Seide, Strohwaaren und Federn verwandt. Die ursprüngliche Farbe kehrt aber oft durch eine stärkere Säure wieder: taucht man eine rothe Rose in wässerige schweflige Säure, so wird sie bald gebleicht, bringt man dieselbe dann in stark verdünnte Schwefelsäure, so wird sie wieder roth.

Die schweflige Säure hat grosse Neigung, sich mit Sauerstoff zu Schwefelsäure zu verbinden, aber diese Verbindung geht nicht direct vor sich, sondern die schweflige Säure entzieht nur sauerstoffreichen Substanzen denselben, so z. B. der Salpetersäure, der Uebermangansäure. Setzt man zu einer Lösung von übermangansaurem Kali schweflige Säure, so wird die prächtigrothe Lösung plötzlich farblos unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul.

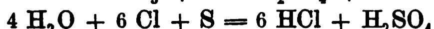
Die durch brennenden Schwefel sich bildende Säure war schon im Alterthum bekannt und man sah in derselben ein den Göttern angenehmes Räucherwerk, aber erst *Priestley* stellte dieselbe 1774 im reinen Zustande dar.

2. Die **Schwefelsäure**, H_2SO_4, findet sich in geringer Menge in einigen vulkanischen Mineralquellen, häufiger in schwefelsauren Salzen, von denen

der Gips $CaSO_4$, der Schwerspath $BaSO_4$ und das Bittersalz $MgSO_4$ in der Natur sehr verbreitet sind. Die Schwefelsäure bildet sich durch Oxydation vieler Schwefelmetalle, durch Einwirkung der Salpetersäure und des Chlorwassers auf Schwefel:



$$2\,HNO_3 + S = H_2SO_4 + 2\,NO$$



$$4\,H_2O + 6\,Cl + S = 6\,HCl + H_2SO_4$$

vor allem aber durch Oxydation der schwefligen Säure durch Salpetersäure:



$$SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO_2.$$

Dieser letzte Process ist es auch, welcher im Grossen zur Darstellung von Schwefelsäure angewandt wird.

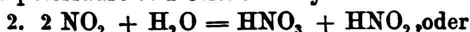
Die im Handel vorkommende Schwefelsäure, auch *englische Schwefelsäure* genannt, ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, geruchlose Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit (*Vitriolöl*). Sie besitzt das V. G. 1·84, siedet bei + 326° und destillirt bei dieser Temperatur unverändert über. Sie ist eine der stärksten Säuren, zerstört die meisten Pflanzen- und Thierstoffe, indem sie dieselben in eine schwarze Masse verwandelt. Dieses ist auch der Grund, weshalb die Säure durch hineingefallene Kork- oder Staubtheilchen sich bräunt und ein eingetauchtes Holzstäbchen sehr rasch schwärzt. Giesst man eine gesättigte Zuckerlösung vorsichtig auf ein gleiches Volumen Schwefelsäure und rührt rasch um, so entsteht unter bedeutendem Aufblähen eine schwarze feste Masse. Aus der Luft zieht Schwefelsäure Wasser an. Giesst man in ein kleines Glas etwas Schwefelsäure und lässt es offen stehen, so nimmt die Säure von Tag zu Tag an Volumen zu. Beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Sieden, woraus man auf eine chemische Vereinigung der Säure mit Wasser schliessen kann. (Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser giesst man die Säure unter Umrühren ins Wasser, aber nicht umgekehrt.) Je mehr Wasser die Säure enthält, um so niedriger liegt ihr Siedepunkt, welcher bei längerem Kochen unter Entweichen von Wasser steigt, bis zu der Temperatur von 326°, bei welcher die Säure unverändert überdestillirt.

Die englische Schwefelsäure wird dadurch dargestellt, dass man schweflige Säure, Salpetersäure, Wasserdampf und atmosphärische Luft auf einander wirken lässt. Wir sahen oben, dass aus schwefliger Säure und Salpetersäure Schwefelsäure wird, unter Entwicklung von Untersalpetersäure:



$$1.\;\; SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO_2.$$

Aber die entstehende Untersalpetersäure wird noch weiter benutzt, dieselbe zersetzt sich nämlich mit Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure oder in Salpetersäure und Stickstoffoxyd:

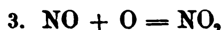


$$2.\;\; 2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2, \text{ oder}$$



$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

Das Stickstoffoxyd verbindet sich entweder mit dem Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oder es bildet mit diesem und Wasser salpetrige Säure:

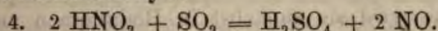


$$3.\;\; NO + O = NO_2$$



$$2\,NO + O + H_2O = 2\,HNO_2$$

Die salpetrige Säure zersetzt sich mit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure und Stickstoffoxyd:

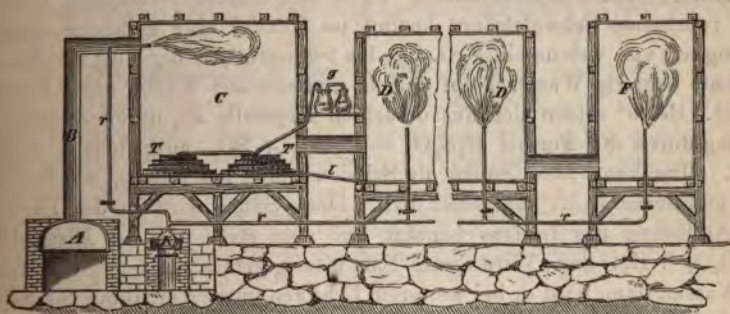


$$4.\quad 2\,HNO_2 + SO_2 = H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Das Stickstoffoxyd wirkt dann wiederum in der oben angegebenen Weise, so dass mit einer kleinen Menge Salpetersäure eine grosse Menge schwefliger Säure zu Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirt werden kann.

Wie dieser Process in chemischen Fabriken in sehr grossem Massstabe ausgeführt wird, mag durch folgende schematische Zeichnung erläutert werden: In dem Ofen A, Fig. 10, wird auf einer Unterlage von Thonplatten

Fig. 10.



Schwefel verbrannt und der Zug so regulirt, dass überschüssiger Sauerstoff in denselben dringt. Die schweflige Säure geht mit atmosphärischer Luft gemischt durch das Rohr B in eine geräumige Kammer, welche aus aneinandergelötheten Bleiplatten besteht, *Bleikammer.* In dieser befindet sich Salpetersäure, welche in terrassenförmig aufgestellten Schalen T eine grosse Oberfläche bietet und aus den Gefässen g stets neu zufliesst. Hier wirken schweflige Säure und Salpetersäure auf einander ein, die Schwefelsäure sammelt sich auf dem Boden der Kammer, der mit Wasser bedeckt ist, die gasförmigen Producte entweichen in die zweite grössere Kammer D und hier setzt sich der Process in der eben auseinandergesetzten Weise fort. Um die gasförmigen Körper besser zu mischen und um das zum Process nöthige Wasser der Kammer zuzuführen, geht von dem Dampfkessel K aus ein Rohr r, durch welches in jede Kammer der nöthige Dampf einströmt; zugleich wird dadurch die Temperatur der Kammer erhöht. Aus der Kammer D gehen die Gase noch durch eine oder zwei Kammern, bis schliesslich fast nur Stickstoff entweicht. Die Kammer D ist die grösste und steht etwas niedriger als die übrigen, durch Bleiröhren e fliesst die Schwefelsäure aus den andern Kammern in ihr zusammen und wird aus derselben abgelassen.

Da der Process der Schwefelsäurebildung nur vor sich geht bei Gegenwart von Wasser, so erhält man stets eine verdünnte Säure, die sog. Kammer-

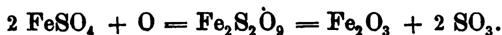
säure. Dieselbe besitzt das V. G. 1·5 und enthält gegen 60 pCt Säure. Für viele Anwendungen, z. B. zur Darstellung der Soda ist diese Säure geeignet, für andere Zwecke wird sie zunächst in Bleipfannen und schliesslich in Platinretorten eingedampft, bis ihr V. G. 1·84 beträgt; sie zeigt dann die Zusammensetzung H_2SO_4. Bei fehlerhafter Leitung des Processes bei Mangel an Wasser entstehen eigenthümliche Krystalle, *Bleikammerkrystalle* genannt, welche man als $N_2SO_4 + N_2O_3SO_3$ betrachtet.

Die schweflige Säure wird sehr häufig durch Verbrennen von Schwefelkies oder andern natürlich vorkommenden Schwefelmetallen dargestellt und dann in den Bleikammern in Schwefelsäure übergeführt:



$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2.$$

Rauchende Schwefelsäure. Unter dem Namen *Nordhäuser Vitriolöl* oder rauchende Schwefelsäure kommt im Handel eine gelbliche ölartige Flüssigkeit vor, welche ein V. G. 1·85 bis 1·9 besitzt, an der Luft raucht, aus der Luft begierig Wasserdampf anzieht und sich mit Wasser unter Zischen mischt. Bei 0° setzen sich aus derselben Krystalle ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$ ausgedrückt werden kann. Man kann diese Säure als Schwefelsäure betrachten, welche noch Schwefelsäureanhydrit aufgelöst hält. Diese Säure wird in der Färberei zur Auflösung des Indigos benutzt und man stellt sie aus Eisenvitriol $FeSO_4 + 7\,H_2O$ dar. Wird dieses Salz mässig erhitzt, so verliert es zuerst das Wasser, dann wird es bei weiterem Erhitzen unter Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaures Eisenoxyd und dieses dann durch Glühen in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrit SO_3 zersetzt.



$$2\,FeSO_4 + O = Fe_2S_2O_9 = Fe_2O_3 + 2\,SO_3.$$

Das Erhitzen geschieht in thönernen Retorten von flaschenförmiger Gestalt, welche reihenweise in einem Ofen einliegen, so dass sie mit der Mündung aus der Wand hervorsehen. Als Vorlage dienen ganz ähnliche Gefässe, welche etwas Wasser oder besser englische Schwefelsäure enthalten. Das zurückbleibende Eisenoxyd ist als *Colcothar* oder Caput mortuum (Todtenkopf) bekannt.

Die rauchende Schwefelsäure entlässt beim Erwärmen in einer Retorte das *Schwefelsäureanhydrit* SO_3, welches sich in einer gut abgekühlten Vorlage zu seidenglänzenden Nadeln verdichtet. Dasselbe raucht an der Luft sehr stark, weil es bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist und die farblosen Dämpfe desselben sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Schwefelsäure verbinden, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, sondern als kleine Tröpfchen in der Luft schwebend die Nebel bildet. Das Anhydrit schmilzt bei 25°, siedet bei 46°, zerfliesst rasch an der Luft und verbindet sich mit Wasser unter heftigem Zischen und beträchtlicher Temperaturerhöhung.

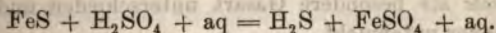
Von der *unterschwefligen Säure* $H_2S_2O_3$ (Anhydrit S_2O_2) sind nur Salze bekannt, vgl. unterschwefligsaures Natron.

Unter den oben genannten Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff befinden sich zwei, die Anhydrite der unterschwefligen S_2O_2 und Pentathionsäure S_5O_5, welche eine gleiche procentische Zusammensetzung besitzen; sie bestehen aus 100 Gwth. Schwefel und 50 Gwth. Sauerstoff oder 66·66 pCt. Schwefel und 33·33 pCt. Sauerstoff und doch müssen wir beide als in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedene Säuren betrachten. Solcher Körper, welche bei verschiedenen Eigenschaften doch gleiche chemische Zusammensetzung haben, kennen wir eine grosse Menge, namentlich in der organischen Chemie, man nennt dieselben *isomere* (ἴσος gleich und μέρος Theil, aus gleichen Theilen bestehende) Körper. Ein sehr auffallendes Beispiel für Isomerie ist Holz und Zucker, beide enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und zwar in genau denselben Gewichtsverhältnissen und sind doch durch ihre sonstigen Eigenschaften als sehr verschiedene Körper bekannt.

Schwefelwasserstoff H_2S ist ein farbloses, brennbares, sehr übelriechendes Gas, welches eingeathmet giftig wirkt. Sein V. G. ist 1·18, durch einen Druck von 15 Atmosphären wird es zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, welche bei —85° erstarrt. Wasser absorbirt sein 2—3faches Volumen und diese Auflösung, *Schwefelwasserstoffwasser*, riecht wie das Gas, röthet Lackmuspapier schwach und zersetzt sich an der Luft unter Ausscheidung von Schwefel. Dieselbe Wirkung üben auch rothe rauchende Salpetersäure, Chlor, Jod und andere Körper aus.

Das Gas sowohl als das damit gesättigte Wasser schwärzt Silber, Gold und andere Metalle, sowie viele Anstrichfarben, z. B. Bleiweiss, unter Bildung von Schwefelmetall. Schriftzüge mit Bleizuckerlösung geschrieben erscheinen schwarz, wenn man das Papier in das Gas bringt.

Schwefelwasserstoff wird dargestellt, indem man in einer Gasentbindungsflasche Schwefeleisen (erhalten durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Schwefel) mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, wobei sich schwefelsaures Eisenoxydul bildet:



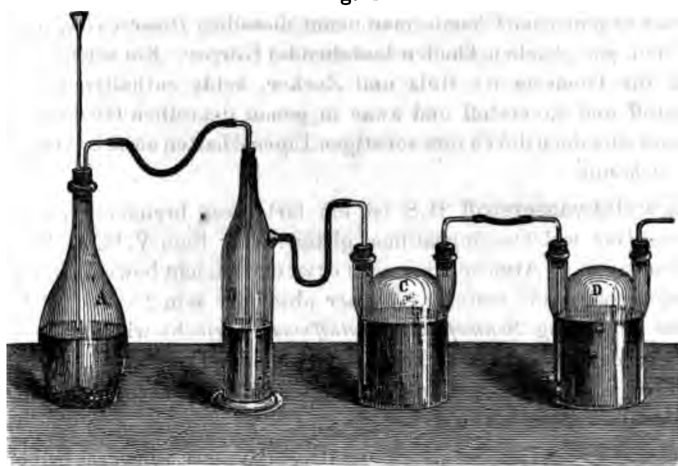
$$FeS + H_2SO_4 + aq = H_2S + FeSO_4 + aq.$$

Obwohl sich Schwefel und Wasserstoff nicht direkt mit einander verbinden, so gelingt deren Vereinigung hier doch, da sich beide Elemente aus einer andern Verbindung ausscheiden. Durch die Einwirkung von Schwefeleisen auf Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Eisenoxydul unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel und Wasserstoff, welche hier im Augenblick des Freiwerdens, im *Entstehungsmoment*, in statu nascendi, sich vereinigen. (Das Wasser aq. dient zur Auflösung des Eisenvitriols.)

Der Schwefelwasserstoff wird sowohl gasförmig als in Wasser gelöst in der analytischen Chemie zur Erkennung und Trennung gewisser Metalle benutzt; so erhält man durch Schwefelwasserstoff in einer Auflösung von Kupfervitriol einen dunkelbraunen, von Zinkvitriol einen weissen, von weissem Arsenik einen gelben Niederschlag.

Zur Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser ist der in Fig. 11 dargestellte Apparat zweckmässig. In der Gasentwicklungsflasche A wird aus Schwefeleisen durch Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure das Gas entwickelt und zunächst durch etwas Wasser, welches in dem Gefäss B enthalten ist, geleitet. Dadurch wird das Gas von den oft mitgerissenen Theilchen der in A entstehenden Eisenlösung befreit (gewaschen) und dann durch

Fig. 11.



die beiden Flaschen C und D geleitet, welche Wasser enthalten. Dieses sättigt sich mit Schwefelwasserstoff und das nicht absorbirte Gas kann durch eine dritte ähnliche Flasche geleitet werden, welche Ammoniak enthält, wodurch Schwefelammonium (siehe Ammonium) entsteht.

Schwefelwasserstoff findet sich in einigen Quellen (Schwefelquellen oder hepatischen Wässern), z. B. bei Aachen, Baden, Nenndorf, Aix. Er wurde 1772 von *Scheele* als besondere Gasart unterschieden und von späteren Chemikern genauer untersucht.

Selen und *Tellur* sind seltene, dem Schwefel in mancher Beziehung ähnliche Elemente; ersteres wurde 1817 von *Berzelius*, letzteres 1782 von *Müller von Reichenstein* entdeckt.

Phosphor. $\overset{III}{P} = 31$.

Vork. Phosphor kommt in der Natur sehr verbreitet, doch nur in phosphorsauren Salzen vor, unter denen die wichtigsten *Apatit*, phosphorsaurer Kalk $Ca_3P_2O_8$ und *Pyromorphit* $Pb_3P_2O_8$ sind. In der Ackererde finden sich sehr kleine Mengen phosphorsaurer Salze, welche die Pflanzen in sich aufnehmen und besonders zur Samenbildung verwenden. Aus den

Pflanzen, die den Thieren zur Nahrung dienen, gelangen die Phosphate in den Thierkörper und der phosphorsaure Kalk ist der wesentliche Bestandtheil der Knochen der Wirbelthiere.

Eigensch. Der Phosphor ist ein hellgelber, durchscheinender, wachsglänzender fester Körper, dessen V. G. 1·83 ist. Er ist in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, schmilzt bei + 44° zu einer farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit, die bei 200° siedet und dabei ein farbloses Gas bildet. An der Luft oxydirt er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er weisse Nebel bildet, die im Dunkeln leuchten und einen knoblauchartigen Geruch besitzen. Das Leuchten des Phosphors findet nur in sauerstoffhaltiger Luft statt, ist also ein Oxydationsprocess. Schon bei 60° entzündet er sich. Um ihn gegen die Einwirkung der Luft zu schützen wird er unter Wasser aufbewahrt. In Wasser ist der Phosphor unlöslich, er löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, in geringer Menge auch in Alkohol, Aether und fetten Oelen und ist ein heftig wirkendes Gift.

Giesst man eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf ein Blatt Fliesspapier, so verdunstet das Lösungsmittel bald, und der Phosphor bleibt dabei höchst fein vertheilt auf dem Papier zurück. Da er hier dem Sauerstoff der Luft eine grosse Oberfläche darbietet, so entzündet er sich sehr rasch.

Eine der bemerkenswerthesten Eigenschaften des Phosphors ist die, dass er, dem Sonnenlicht unter Wasser ausgesetzt, sich roth färbt. Dieselbe Veränderung wird bewirkt, wenn man den Phosphor in einer indifferenten Gasart (H, CO_2) längere Zeit auf 240—250° erhitzt. Die anfangs entstehende Flüssigkeit wird bald in einen festen, rothen Körper verwandelt, der ganz andere Eigenschaften als der gelbe Phosphor besitzt. Dieser *rothe Phosphor* ist geruchlos, ohne Geschmack, leuchtet im Dunkeln nicht, ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich und hat das V. G. 2·18. Derselbe schmilzt erst bei 260° und verwandelt sich dann wieder in gewöhnlichen Phosphor, er entzündet sich erst bei einer Temperatur von 260° und ist nicht giftig.

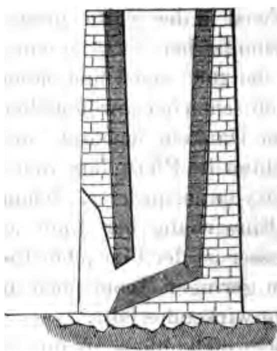
Der rothe Phosphor lässt sich in gelben und dieser wieder in rothen verwandeln, beide Körper sind derselbe Grundstoff nur mit ganz verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Dieses Verhalten, welches sich noch bei anderen Grundstoffen findet, nennt man *Allotropie* (ἄλλος andere, τρόπος Art). Der gelbe spröde und der weiche elastische Schwefel, ferner der Diamant, der Graphit und die Holzkohle sind derselbe Grundstoff, nur mit verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften, sie sind *allotrope Modificationen desselben Grundstoffes.* Der gelbe Phosphor wird als krystallinisch, der rothe als amorph betrachtet.

Darst. Zur Darstellung des Phosphors benutzt man Knochen. Diese haben im Allgemeinen folgende Zusammensetzung:

Organische Substanz, Leim, Fett	32
Phosphorsaurer Kalk	58
Kohlensaurer Kalk	6
Fluorcalcium und kohlensaure Magnesia . . .	4
	100

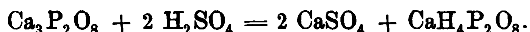
In den 58 Gwth. phosphorsaurem Kalk sind sehr nahe 12 Gwth. Phosphor enthalten. Da das Skelett eines erwachsenen Mannes ungefähr 12—15 Pfd. wiegt, so findet sich in demselben $1\,^1/_3$—$1\,^1/_2$ Pfd. Phosphor.

Fig. 12.



Die Knochen werden zuerst in einem Schachtofen weiss gebrannt, um die organischen Substanzen zu zerstören. Solche *Schachtöfen* sind oben offene, fast senkrechte, gemauerte Räume, welche im Verhältniss zu ihrem horizontalen Querschnitt eine ansehnliche Höhe besitzen und dazu dienen, dass zu erhitzende Material, meist mit Brennmaterial geschichtet, aufzunehmen; bisweilen geschieht die Erhitzung auch durch eine besondere Feuerung. Fig. 12 zeigt den Durchschnitt eines solchen Ofens, der sich nach oben etwas erweitert, unten 0·8 M., oben 1·0 M. breit und gegen 4 M. hoch ist. Derselbe wird von oben mit Knochen beschickt, welche, durch etwas Holz entzündet, in ihrem Fett und ihrer Leimsubstanz hinreichendes Brennmaterial finden. Die Luft dringt durch die untere, seitliche Oeffnung ein, durch welche auch die gebrannten Knochen, *Knochenasche,* entfernt werden.

Diese bestehen im Wesentlichen aus basisch phosphorsaurem Kalk, $Ca_3P_2O_8$, welcher, um eine Reduction der Phosphorsäure in Phosphor zu ermöglichen, zuerst in sauren phosphorsauren Kalk übergeführt werden muss. Dieses geschieht durch Uebergiessen der grobgepulverten Knochenasche mit verdünnter Schwefelsäure in mit Blei ausgeschlagenen grossen Bottichen unter öfterem Umrühren. Hierbei bildet sich Gips und saurer phosphorsaurer Kalk, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:



$$Ca_3P_2O_8 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + CaH_4P_2O_8.$$

Nach 24stündigem Stehen senkt sich der Gips zu Boden und die überstehende Lösung des sauren phosphorsauren Kalkes wird durch Eindampfen in eine syrupartige Masse verwandelt, in welche man Kohlenpulver einrührt. Bei weiterem Erhitzen trocknet die Masse völlig ein, und wird dann in thönernen Retorten bis zur Weissgluth erhitzt. Hierbei wirkt die Kohle auf die Phosphorsäure reducirend ein und ungefähr $^2/_3$ des in der Masse enthaltenen Phosphors destillirt über:



$$3\,CaH_4P_2O_8 + 10\,C = Ca_3P_2O_8 + 10\,CO + 6\,H_2O + 4\,P.$$

Der überdestillirende Phosphor wird in kupfernen Vorlagen, welche mit Wasser gefüllt sind und von aussen mit Wasser gekühlt werden, condensirt. In den Retorten bleibt basisch phosphorsaurer Kalk zurück, welcher als Düngmittel verwandt wird.

Der in den Vorlagen enthaltene Phosphor wird zu seiner Reinigung entweder durch Leder gepresst oder besser aus einer Retorte nochmals destillirt und, unter Wasser geschmolzen, in Glasröhren geformt.

Anwendung. **Der Phosphor wird zur Darstellung reiner Phosphorsäure, vorzüglich aber zur Fabrikation der Streichhölzer, sowie als Rattengift verwandt.**

Zur Anfertigung der Streichhölzer wird astfreies Kiefernholz mit Hülfe geeigneter Hobel in die bekannten runden Stäbchen verwandelt, diese werden, von gleicher Länge geschnitten, auf schmale Brettchen gelegt, welche mit Querrinnen versehen sind, so dass in jede Rinne ein Hölzchen zu liegen kommt. Ein zweites, drittes u. s. w. Brettchen wird, in ähnlicher Weise beschickt, darauf gelegt und so ein ganzer Stoss mit Zwingschrauben zusammengehalten, nachdem die Spitzen der Hölzchen, welche über die Brettchen etwas vorragen, in eine Ebene gebracht sind. Die Spitzen der Hölzchen werden dann in geschmolzenen Schwefel getaucht und dadurch mit diesem überzogen, dann dadurch mit der Zündmasse versehen, dass man die Spitzen in einen Brei taucht, welcher in einem flachen Gefäss in dünner Schicht ausgebreitet ist und aus ungefähr 1 Thl. Phosphor, 3 Thl. Dextrin, 10 Thl. Mennige und 5 Thl. Salpetersäure mit warmem Wasser zusammengerieben besteht. Bei dem Anstreichen der Hölzchen entzündet sich durch die Reibung zunächst der Phosphor und dieser entzündet den Schwefel, welcher wieder das Holz entflammt. Dass brennender Phosphor allein nicht im Stande ist, das Holz zu entzünden, hat darin seinen Grund, dass der Phosphor bei seiner Verbrennung ein festes Product, die Phosphorsäure, bildet, welche das Holz überzieht und vor dem Zutritt der Luft schützt. Bei den schwefelfreien Streichhölzern wird eine leichtere Entzündung des Holzes durch brennenden Phosphor dadurch bewirkt, dass die Hölzchen an dem einen Ende durch Auflegen auf eine glühende Eisenplatte etwas angebrannt sind.

Die Zündmasse der sog. schwedischen Streichhölzer besteht aus chlorsaurem Kali und Schwefel, die Reibfläche ist mit einem Gemenge von rothem Phosphor und Schwefelantimon versehen.

Als Rattengift wendet man einen Mehlbrei, dem man in der Wärme etwas Phosphor zugemischt hat, an. Wegen der leichten Entzündlichkeit und der Giftigkeit des Phosphors ist beim Experimentiren mit demselben die grösste Vorsicht nöthig; bei Vergiftungen mit demselben wird verdünntes Chlorwasser mit gebrannter Magnesia als Gegenmittel angewandt.

Der Phosphor wurde 1669 von *Brandt* in Hamburg zuerst dargestellt, indem dieser grössere Mengen Urin verdampfte und den festen Rückstand in einer Retorte glühte. Der Urin enthält phosphorsaure Salze. 100 Jahre später fanden *Gahn* und *Scheele*, dass in den Knochen Phosphor enthalten sei und stellten ihn aus denselben dar. Wegen der Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, führt er seinen Namen von φως Licht und φορος Träger. Es werden in Europa jährlich gegen 6000 Ctr. Phosphor aus 70,000 Ctr. Knochen hergestellt.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet der Phosphor die Anhydrite dreier Säuren: 1. *Phosphorsäure* P_2O_5; 2. *phosphorige Säure* P_2O_3 und 3. *unterphosphorige Säure* P_2O.

1. **Phosphorsäure-Anhydrit** wird beim Verbrennen des Phosphors in trockenem Sauerstoff oder Luft als weisse, geruchlose, flockige Substanz

Ruhmkorff. Der eigenthümliche Geruch, den ein einschlagender Blitz verbreitet, rührt vom Ozon her.

2. Man zersetzt verdünnte Schwefelsäure durch einen kräftigen galvanischen Strom unter Anwendung von Platinelektroden. Der sich am positiven Pol entwickelnde Sauerstoff ist ozonhaltig.

3. Man leitet über gelben Phosphor, welcher halb mit Wasser bedeckt ist, bei einer Temperatur von 25 — 30° einen langsamen Strom von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft. Es tritt sofort der Geruch nach Ozon deutlich auf.

Auch durch den Einfluss vieler anderer Körper wird Sauerstoff ozonisirt. Zu diesen gehört vorzugsweise Platin im fein vertheilten Zustande als Platinschwamm oder Platinmohr und die stark oxydirende Wirkung, welche Sauerstoff in Berührung mit diesen Körpern ausübt, ist seinem vorherigen Uebergehen in Ozon zuzuschreiben.

In sehr kleiner Menge findet sich Ozon stets in der atmosphärischen Luft.



Bor. $\overset{III}{B} = 11$.

Vork. Das Bor kommt in der Natur wenig verbreitet und nur als Borsäure vor, die frei in einigen Wässern, gebunden in einigen Mineralien sich findet. Die bekannteste Verbindung ist der Borax, borsaures Natron, $N_2B_4O_7$.

Darst. Das Bor erhält man durch Erhitzen von Borsäureanhydrit mit Kalium oder Natrium, wobei borsaures Salz und Bor entsteht:



$$3\,Na + 2\,B_2O_3 = 3\,NaBO_2 + B.$$

Eigensch. Das Bor ist ein amorphes, grünbraunes, unschmelzbares Pulver, welches an der Luft erhitzt zu Borsäure verbrennt. Sein V. G. ist 2·68. Durch Reduktion der Borsäure durch Aluminium erhält man Aluminiumhaltiges Bor in metallglänzenden Krystallen. Das Bor wurde 1808 von *Davy* und gleichzeitig von *Gay-Lussac* isolirt.

Verbindungen.

Borsäure H_3BO_3. Diese findet sich in den heissen Wasserdämpfen, welche in Toskana und an anderen Orten aus der Erde strömen. Gebunden kommt sie im *Tinkal* $Na_2B_4O_7$, *Boracit* (borsaure Magnesia) und anderen Mineralien vor. Sie wird vorzugsweise in der Nähe von Siena aus den heissen Wasserdämpfen gewonnen. Diese Dämpfe leitet man in kleine Bassins mit Wasser, worin sich die Dämpfe niederschlagen. Die so erhaltene, sehr verdünnte Borsäurelösung wird in Bleipfannen eingedampft, bis sich die Borsäure beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Auf diese Weise gewinnt man jährlich gegen 50,000 Ctr. rohe Borsäure, die besonders in Frankreich und England zur Fabrikation von Borax dient.

Zur Darstellung reiner Borsäure löst man Borax in dem 4fachen Gewicht heissen Wassers, setzt so lange Salzsäure zu bis die Flüssigkeit sauer

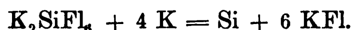
reagirt, d. h. blaues Lackmuspapier röthet; beim Erkalten krystallisirt Borsäure heraus, die durch Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und Abkühlen dieser Lösung sehr rein erhalten werden kann. Hierbei bleibt dann die der Borsäure anhaftende Salzsäure in der Flüssigkeit (*Mutterlauge*) zurück. Die so erhaltene Säure H_3BO_3 bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallschuppen, welche sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht lösen, schwach sauer schmecken und beim Erhitzen sich unter Aufblähen in das *Anhydrit* B_2O_3 verwandeln. Dieses schmilzt zu einem klaren, durchsichtigen Glas, welches erst in sehr hoher Temperatur verdampft. Die Auflösung der Säure in Wasser oder in Alkohol verflüchtigt sich schon mit den Dämpfen der siedenden Flüssigkeiten. Die Auflösung in Alkohol brennt mit grüner Flamme. Bringt man eine borsäurehaltige Substanz an einen Platindraht, betupft dieselbe mit Schwefelsäure und hält sie dann in eine Alkohol- oder Gasflamme, so färbt sich diese grün, woran die Borsäure erkannt werden kann.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, in der Glühhitze treibt sie aber viele andere Säuren aus ihrer Verbindung aus.

Silicium. $\overset{IIII}{Si} = 28$.

Vork. Kommt in der Natur nur in Verbindung, besonders als Kieselsäure SiO_2 vor.

Darst. Silicium wird durch Erhitzen von Kieselsäure oder besser Kieselfluorkalium mit Kalium erhalten. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt dasselbe als dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches, an der Luft erhitzt, zu Kieselsäure verbrennt, sich nur in Flusssäure und Alkalien auflöst und das V. G 2·4 hat. Durch Erhitzen von Kieselfluorkalium mit Natrium und Zink erhält man das Silicium als schwarze Oktaeder, die selbst in Sauerstoff unverbrennbar sind, aber in starker Hitze schmelzen:



$$K_2SiFl_6 + 4\,K = Si + 6\,KFl.$$

Das Silicium wurde zuerst von *Berzelius* 1823 dargestellt.

Verbindungen.

Die wichtigste Verbindung des Siliciums ist die

Kieselsäure, deren Anhydrit SiO_2 in der Natur ausserordentlich verbreitet ist. Dasselbe kommt im freien Zustande als *Quarz* in wasserhellen, klaren, sechsgliedrigen Krystallen (Bergkrystall) vor und bildet gefärbt eine ganze Reihe der schönsten Schmucksteine: Amethyst, Citrin, Rauchtopas, Chrysopras, Achat, Carneol, Heliotrop, Aventurin u. s. w. Auch der Sand und der Feuerstein gehören hierher. Die krystallisirte Kieselsäure ist sehr hart, hat das V. G. = 2·6, ist in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der Flusssäure, unlöslich. Nur vor dem Knallgasgebläse ist sie zu einem durchsichtigen Glase schmelzbar.

Als *amorphe Kieselsäure* kommt der Opal vor, der glasige, trübe, nur durchscheinende, oft sehr hübsch gefärbte Massen bildet, welche etwas Wasser enthalten. Die Kieselsäure H_4SiO_4 wird aus Auflösungen der Silikate (Wasserglas) durch Zusatz von Salzsäure als kleisterartige Masse erhalten, welche nach dem Trocknen ein scharfes, leichtes, weisses Pulver liefert. Dieses ist in Auflösungen der Alkalien löslich.

Setzt man zu einer sehr verdünnten Auflösung von Wasserglas Salzsäure, so scheidet sich die Kieselsäure nicht gallertartig aus, sondern bleibt im Wasser gelöst. Wir kennen die Kieselsäure also auch im *löslichen Zustande.* In dieser Form kommt sie in der Natur in einigen heissen Quellen vor, aus welchen sie sich beim Verdampfen des Wassers als lockere feste Masse ausscheidet: Kieselguhr oder Kieselsinter des Geiser auf Island. Auch Pflanzen und Thiere nehmen Kieselsäure auf und so findet sich dieselbe besonders in Gräsern, Schachtelhalmen, in den Fahnen der Vogelfedern, in den Panzern gewisser Infusorien u. s. w.

Die Salze der Kieselsäure (*Silikate*) bilden eine grosse Anzahl von Mineralien und Gesteinen, welche am Aufbau der Erde einen sehr wesentlichen Antheil nehmen. Feldspath, Glimmer, Augit, Granit, Gneis, Thon, bilden ganze Gebirge und enthalten als Hauptbestandtheil Kieselsäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Kieselsäure eine schwache Säure, in der Glühhitze dagegen treibt sie die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Schmilzt man kohlensaures Natron mit feingepulvertem Sand zusammen, so bildet sich kieselsaures Natron unter Entweichen von Kohlensäure:



$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Mit Basen zusammengeschmolzen, bilden sich glasartige Verbindungen und wegen dieser Eigenschaft wird sie in der Glas- und Porzellanfabrikation angewandt.

Kohlenstoff. $\overset{\text{IIII}}{C} = 12.$

Vork. Der Kohlenstoff kommt in der Natur sehr verbreitet vor und ist in 3 allotropen Modificationen bekannt. Im freien Zustande findet sich derselbe als Diamant und Graphit, im gebundenen Zustande in der Kohlensäure und als wesentlicher Bestandtheil aller Thier- und Pflanzenstoffe, sowie der fossilen Reste derselben, der Braun- und Steinkohlen.

Eigensch. Im reinen krystallisirten Zustande bildet der Kohlenstoff den *Diamant,* der in den Formen des regulären Systems (Oktaeder, Pyramidenoktaeder) krystallisirt, nach den Flächen des Oktaeders spaltet und einen ausgezeichneten Glanz besitzt. Er ist meist farblos oder schwach gefärbt, hat das V. G. 3·5 und ist der härteste aller Körper. Deshalb wird derselbe zum Glasschneiden, sein Pulver, Diamantbord, zum Schleifen der Diamanten und feine Splitter desselben zum Graviren in Metall benutzt. Er leitet weder die Wärme noch die Elektricität. Der Diamant ist unschmelzbar, verbrennt in

Sauerstoff zu Kohlensäure und verwandelt sich, wenn er in Kohlenpulver sehr stark geglüht wird, in eine koksartige Masse; in allen Flüssigkeiten ist er unlöslich. Er findet sich im Sande einiger Flüsse in Ostindien, auf Borneo, in Brasilien, am Ural und in Südafrica.

Die zweite Modification des Kohlenstoffs ist der *Graphit* (Reissblei.) Derselbe bildet weiche, abfärbende, bleifarbene, metallglänzende, schuppige Krystalle des hexagonalen Systems. Der Kohlenstoff ist also *dimorph.* Er leitet die Elektricität und hat ein V. G. von 2·5. Der *Graphit* findet sich vorzugsweise in England, Böhmen, Sibirien, bei Passau u. s. w. und wird zu Bleistiften, zum Anstreichen der Oefen, als Schmiermittel für Maschinen und mit Thon vermischt zu feuerfesten Schmelztiegeln gebraucht. Zur Darstellung der Bleistifte wird der Graphit höchst fein pulverisirt, geschlämmt und trocken in stählernen Formen zu viereckigen Stücken gepresst, nachdem dieselben luftleer gepumpt sind. Aus den so erhaltenen festen Stücken werden ebenso wie aus den grösseren in der Natur vorkommenden Stücken quadratische Stäbchen gesägt und in Holz gefasst. Beim langsamen Erkalten des kohlenstoffreichen Roheisens scheidet sich der Kohlenstoff in glänzenden Schuppen aus und ist als *Hohofengraphit* bekannt.

Eine dritte Modification des Kohlenstoffs bildet die künstlich dargestellte, sog. *organische Kohle:* die Holzkohle und die aus anderen organischen Körpern (am reinsten aus Zucker) erhaltene Kohle. Dieselbe ist amorph und von verschiedener Beschaffenheit je nach ihrem Ursprunge.

Die organische Kohle ist stets schwarz, undurchsichtig, bald mit glänzender Oberfläche (Koks), bald matt, vom V. G. gegen 1·5. Holzkohle ist ein schlechter, Koks ein guter Elektricitätsleiter. Aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen scheidet sich die Kohle beim Glühen als schwarzes, feines Pulver (Russ) aus.

Die aus Holz oder anderen organischen Stoffen erhaltene Kohle ist sehr porös und besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass sie Gase und Dämpfe in grosser Menge absorbirt und einige Stoffe aus Flüssigkeiten wegnimmt. So absorbirt z. B. 1 Vol. dichter Holzkohle bei 0° und unter 760 Mm. Druck 171 Vol. Ammoniak, 68 Vol. Kohlensäure und 18 Vol. Sauerstoff. Mit dieser Absorption ist eine bedeutende Temperaturerhöhung verbunden, die bei grösseren Mengen pulverisirter Kohle selbst bis zur Entzündung derselben sich steigert, wie dieses in Pulverfabriken häufiger beobachtet ist.

Aus Flüssigkeiten nimmt die poröse Kohle (besonders Knochenkohle, Beinschwarz) manche Farbstoffe, riechende und faulende Substanzen. Kocht man pulverisirte Knochenkohle mit Rothwein oder einer Farbholzbrühe und trennt die Kohle von der Flüssigkeit durch Filtriren, so erscheint letztere farblos. Dieses Verhalten der Kohle wird benutzt zur Entfärbung des Zuckersyrups, zum Trinkbarmachen verdorbenen Wassers (durch sog. *Kohlenfilter*), zur Entfuselung des Branntweins u. s. w. Es beruht diese Eigenschaft der Kohle nicht auf einem chemischen Vorgang, sondern nur auf einer Oberflächenanziehung, weshalb die Kohle nach einiger Zeit an Wirkung ver-

liert, sie wird aber wieder wirksam gemacht, wieder belebt, durch Auswaschen mit Wasser und Glühen.

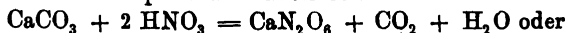
In Luft oder Sauerstoff verbrennt die Kohle. Je lockerer und feiner vertheilt dieselbe ist, um so leichter entzündet sich dieselbe. Sehr schwer verbrennlich ist der Graphit, Koks verbrennt schwerer als Holzkohle, sehr fein vertheilte Kohle (Zunder) entzündet sich sehr leicht. Die organische Kohle hinterlässt beim Verbrennen mehr oder weniger unverbrennliche Theile, Asche, welche bei Holzkohle zum grössten Theil aus kohlensaurem Kali, bei Knochenkohle aus phosphorsaurem Kalk besteht. Die aus thierischen Stoffen erhaltene Kohle, *Thierkohle,* enthält stets Stickstoff und wird zur Darstellung von Cyanverbindungen benutzt.

Verbindungen.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs sind überaus zahlreich und wird eine grössere Zahl derselben in der organischen Chemie ausführlich betrachtet. Hier nur die einfacheren Verbindungen des Kohlenstoffs:

Kohlensäure (anhydrit) CO_2 findet sich in der atmosphärischen Luft, welche $^1/_{2000}$ ihres Volumens oder gegen 60 Billionen Centner Kohlensäure enthält. In der Nähe vulkanischer Gebirge strömt sie in grosser Menge aus der Erde (Hundsgrotte bei Neapel) und entwickelt sich aus vielen Mineralwässern, so entweichen aus dem Nauheimer Wasser täglich gegen 7000 Kubikmeter Kohlensäure. In vulkanischen Gegenden ist dieselbe häufig in Kellern und Brunnen angesammelt und findet sich in Bergwerken unter dem Namen der *bösen* oder *stickenden Wetter.* Bei der Verwesung und Verbrennung aller organischen Substanzen verwandelt sich der Kohlenstoff in Kohlensäure; Thiere und Menschen athmen dieselbe aus. Ein Mensch athmet in 24 Stunden gegen 1 Kgrm. oder 500 Liter Kohlensäure aus. Die Bevölkerung der Erde (1000 Millionen) producirt jährlich 161700 Cub. Meter = 0,4 Cub. Meile Kohlensäure. Dass sich trotzdem der Kohlensäuregehalt der Luft nicht merklich ändert, liegt darin, dass die Pflanzen dieselbe ein- und dafür Sauerstoff ausathmen. An Kalk und andere Basen gebunden findet sie sich in ausserordentlicher Menge in der Natur, bildet doch der kohlensaure Kalk grosse, mächtige Gebirge.

Man stellt die Kohlensäure dar durch Verbrennen von Holz oder Kohle oder besser ganz rein, indem man dieselbe aus kohlensaurem Kalk (Marmor) durch Salzsäure oder Salpetersäure austreibt.



$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 = CaN_2O_6 + CO_2 + H_2O \text{ oder}$$



$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Die Entwicklung von Kohlensäure geschieht in der Gasentwicklungsflasche, Fig. 3 S. 16, oder besser wie beim Wasserstoff in dem Kippschen Apparat, Fig. 4 S. 17, dessen mittlere Kugel mit Marmorstücken gefüllt wird; als Säure wendet man Salzsäure an.

Die Kohlensäure ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geschmack und Geruch, sie unterhält das Verbrennen nicht, ein hineingetauchter brennender Span erlischt darin und sie ist in grösserer Menge eingeathmet der Gesundheit nachtheilig. In Folge des hohen V. G. 1·53 hält sich die

Kohlensäure lange in Brunnen und in Kellern, in denen sie beim Gähren des Weines oder Bieres entsteht. Füllt man einen Cylinder mit Kohlensäure, und lässt ihn offen stehen, so kann nach längerer Zeit noch Kohlensäure darin durch das Verlöschen eines brennenden Spans nachgewiesen werden. Leitet man Kohlensäure auf den Boden eines Gefässes, so füllt sich dasselbe vollständig mit derselben, indem die specifisch leichtere Luft verdrängt wird.

Bei 0° und einem Druck von 36 Atmosphären verdichtet sich die Kohlensäure zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche bei — 70° oder durch die Verdunstung, welche eintritt, sobald sie an die Luft gebracht wird, zu einer schneeartigen Masse erstarrt, bei derselben Temperatur schmilzt auch die feste Kohlensäure. Die flüssige Kohlensäure erzeugt bei ihrer Verdunstung eine Temperaturerniedrigung bis zu — 80°. Das sich aus fester Kohlensäure entwickelnde Gas übt bei — 76° einen Druck von einer Atmosphäre aus, ihr Siedepunkt liegt also unter ihrem Schmelzpunkt. Kohlensäure wird vom Wasser absorbirt, 1 Vol. Wasser nimmt bei normalem Luftdruck 1 Vol. derselben auf. Bringt man sie unter einem Druck von 2, 3 und mehr Atmosphären mit Wasser in Berührung, so absorbirt dasselbe zwar nur 1 Vol., aber das 2-, 3- und mehrfache an Gewicht. Wird Wasser unter stärkerem Druck mit Kohlensäure gesättigt, so entweicht beim Aufhören des Drucks eine entsprechende Menge Gas mit Heftigkeit, woher das Aufschäumen der Flüssigkeit rührt, wie es das natürliche (Selterser) und das künstliche kohlensäurehaltige Wasser zeigt. Dieses Wasser färbt blaues Lackmuspapier schwach roth und verliert beim Stehen an der Luft oder durch Kochen alle Kohlensäure.

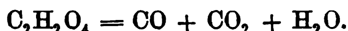
Leitet man Kohlensäure durch Kalkwasser oder athmet man mittelst eines Glasrohres durch dasselbe, so trübt es sich, indem sich unlöslicher kohlensaurer Kalk bildet. Lässt man Kalkwasser an der Luft im offenen Gefäss stehen, so überzieht sich dasselbe mit einer Haut von kohlensaurem Kalk, ein Versuch, der ihre Gegenwart in der Luft zeigt. Die Säure H_2CO_3 ist nicht bekannt.

Kohlenoxyd CO. Dasselbe entsteht, wenn Kohle bei nicht hinreichendem Luftzutritt verbrennt, oder wenn Kohlensäure mit glühenden Kohlen in Berührung kommt, die Kohlensäure wird dann reducirt:



$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Man erhält grössere Mengen des Gases, wenn man durch ein mit Kohlen gefülltes, glühendes Rohr Kohlensäure leitet und die nicht reducirte Säure durch Kalkmilch absorbiren lässt, oder indem man Oxalsäure mit Schwefelsäure erwärmt: es entsteht dann Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche letztere man durch Kalkmilch entfernt:



$$C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O.$$

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, permanentes Gas, welches von Wasser nur sehr wenig absorbirt wird und das V. G. 0·96 besitzt. Es verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure. Die Flamme des Kohlenoxydes ist es, welche sich auf grösseren Mengen glühender Kohlen zeigt, indem die zuerst entstehende Kohlensäure in Berührung mit glühenden Kohlen

zu Kohlenoxyd wird, und dieses verbrennt durch Eindringen der Luft wieder zu Kohlensäure.

Das Kohlenoxyd ist giftig, selbst in kleinen Mengen eingeathmet wirkt es tödtlich.

Verbindungen mit Wasserstoff.

Sumpfgas (Grubengas) CH_4. Dasselbe bildet sich beim Verwesen organischer Stoffe unter Wasser besonders in Sümpfen und findet sich auch fertig gebildet in manchen Steinkohlenlagern, aus welchen es beim Abbau der Kohlenflötze mit Geräusch in die Gruben dringt und mit Luft gemischt zu sehr heftigen Explosionen Veranlassung gibt (*schlagende Wetter*). Man stellt dieses Gas rein dar, indem man in einer Retorte essigsauren Kalk mit Aetzkalk vermischt stark erhitzt. Dabei bildet sich kohlensaurer Kalk und Grubengas:



$$Ca(C_2H_3O_2)_2 + CaH_2O_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,CH_4.$$

Es ist ein farbloses, geruchloses, permanentes Gas vom V. G. 0·55, welches mit schwach leuchtender Flamme verbrennt.

Oelbildendes Gas C_2H_4 (Aethylen) ist farblos, von unangenehmem Geruch, brennbar mit hell leuchtender Flamme. Sein V. G. ist 0·97. Coercibeles Gas, welches bei 0° und 45 Atmosphären Druck flüssig wird. In Wasser ist es unlöslich, dagegen wird es von Alkohol und Kochsalzlösung in erheblicher Menge absorbirt; mit rauchender Schwefelsäure verbindet es sich. Mit Chlorgas geht es eine ölartige Verbindung ein, die, von holländischen Chemikern entdeckt, den Namen *holländische Flüssigkeit* führt. Fängt man in einem Glascylinder 1 Vol. dieses Gases über warmem Wasser auf und fügt 2 Vol. Chlorgas zu, so verbrennt das Gemisch beim Anzünden mit dunkelrother Flamme unter Ausscheidung von schwarzer Kohle, die in dicker Rauchwolke emporsteigt.

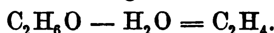
Leitet man das Gas durch ein rothglühendes Rohr, so zerfällt es in Kohle und Grubengas oder in noch höherer Temperatur in Kohle und Wasserstoff:



$$C_2H_4 = C + CH_4 \text{ und } C_2H_4 = 2\,C + 4\,H.$$

Das ölbildende Gas ist ein wichtiger Gemengtheil des Leuchtgases, es bedingt zum grossen Theil die Leuchtkraft desselben.

Im reinen Zustande erhält man das ölbildende Gas, indem man ein Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol zum Kochen erhitzt. Man kann sich vorstellen, dass die Schwefelsäure dem Alkohol die Elemente des Wassers entzieht, wobei ölbildendes Gas übrig bleibt:



$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

Ein Gemenge obiger Kohlenstoffverbindungen wird erhalten, wenn man Holz- oder Steinkohlen unter Luftabschluss erhitzt. Dieses geschieht am zweckmässigsten in einem Apparat, wie er Fig. 1 S. 11 abgebildet ist. Die Retorte a füllt man mit kleinen Holzstückchen und erhitzt anfangs mässig,

später stark. Hierbei entstehen 4 verschiedene Producte. In der Retorte bleibt Kohle, Holzkohle, zurück, die Vorlage b erfüllt sich bald mit weissen Nebeln, die sich theilweise zu einer Flüssigkeit verdichten, in welcher wir 2 Schichten unterscheiden können: die untere, braune, dickflüssige ist Theer, die obere, hellere ist Wasser, welches unter andern Stoffen Essigsäure enthält. Durch das Rohr c entweicht ein gasförmiger Körper, welcher über Wasser in der pneumatischen Wanne aufgefangen wird. Einen solchen Process, bei welchem durch Erhitzen eines Körpers unter Luftabschluss gasförmige Zersetzungsproducte entstehen, nennt man *trockene Destillation*. Das erhaltene Gas ist farblos, durchsichtig, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und ist mit wenig leuchtender Flamme brennbar. Unterwirft man in derselben Weise Steinkohlen der trockenen Destillation, so erhält man eine feste, zusammengebackene Kohle, *Koks*, Theer, ammoniakhaltiges Wasser und ein Gas, welches mit stark leuchtender Flamme brennbar ist. Das Leuchtgas wird in ähnlicher Weise durch trockene Destillation des Holzes oder der Steinkohle erhalten. Das Steinkohlengas besteht im Wesentlichen aus: 10 pCt. ölbildendem Gase, 40 pCt. Grubengas, 40 pCt. Wasserstoffgas und 6 pCt. Kohlenoxyd nebst kleinen Mengen Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff. Von diesen verbrennt nur das ölbildende Gas mit leuchtender Flamme.

Einige Körper verbrennen mit, andere ohne Flamme; so verbrennt Eisen in Sauerstoff zwar unter Funkensprühen, aber ohne Flamme; diese tritt nur da auf, wo ein gasförmiger Körper brennt: eine *Flamme* ist ein *glühendes Gas*. Wasserstoff, ölbildendes und andere Gase verbrennen mit Flamme, aber auch Holz, Schwefel, Phosphor, Alkohol, Oel, Fett. Aus diesen Körpern entsteht zunächst ein gasförmiger Körper, der, sowie er entsteht, sofort verbrennt. Brennt einer dieser Körper, so erhitzen die brennenden Theile die zunächstliegenden, so dass sich aus diesen ein Gas entwickelt, welches sogleich entzündet wird. Bei einem brennenden Wachsstock wird das geschmolzene Wachs zunächst durch die Hitze in Gas verwandelt und dieses brennt; bläst man einen brennenden Wachsstock aus, so sieht man die gasförmigen Körper in Form eines weissen Rauches sich noch einige Zeit erheben, welcher bei Annäherung einer brennenden Kerze sich wieder entzünden lässt. Oel, Stearin, Wachs, Holz verbrennen nicht als solche, sondern es entstehen aus denselben zunächst durch trockene Destillation in ähnlicher Weise, wie in dem obigen Versuche aus Holz, gasförmige Zersetzungsproducte, welche brennbar sind.

Die *leuchtenden* und *nicht leuchtenden Flammen* unterscheiden sich dadurch, dass in den ersteren sich ein fester Körper ausscheidet, welcher zum Glühen erhitzt, Licht aussendet. Das Leuchten einer Flamme wird durch einen glühenden festen Körper bedingt. Bringt man in die nicht leuchtende Wasserstoffflamme eine Spirale von dünnem Platindraht, so glüht dieser, die Flamme leuchtet; das Drummond'sche Kalklicht ist in der nicht leuchtenden Knallgasflamme glühender Kalk. In unseren gewöhnlichen Kerzen-, Oel- und Gasflammen ist es sich ausscheidender fester Kohlenstoff, welcher durch sein Glühen leuchtet. Hält man in eine Kerzenflamme ein blankes Messer oder

eine weisse Porcellanplatte, so wird die Flamme dadurch abgekühlt, der ausgeschiedene Kohlenstoff verbrennt nicht, sondern setzt sich in Form von schwarzer Kohle, Russ, an dem kalten Körper ab.

Die nicht leuchtende Wasserstoffflamme kann man auch dadurch leuchtend machen, dass man dem Wasserstoff den Dampf einer in der Glühhitze Kohle ausscheidenden Verbindung beimischt; eine solche Verbindung ist z. B. Terpentinöl, welches aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht $C_{10}H_{16}$ und in der Glühhitze wie das ölbildende Gas sich in Grubengas und Kohle zerlegt $C_{10}H_{16} = 4\ CH_4 + 6\ C$, welche zum Glühen erhitzt, leuchtet. Setzt man dem mit schwach leuchtender Flamme brennenden Alkohol etwas Terpentinöl zu, so brennt derselbe mit grosser Lichtentwicklung. Die stark leuchtende Flamme des brennenden Phosphors rührt von glühender Phosphorsäure her, das blendende Magnesiumlicht von glühender Magnesia. Der das Leuchten einer Flamme bedingende feste Körper ist entweder ein Verbrennungsproduct (Phosphorsäure, Magnesia) oder ein Zersetzungsproduct (Kohle).

An einer Kerzen- oder Gasflamme lassen sich drei Theile unterscheiden. Fig. 13 zeigt den Durchschnitt einer Kerzenflamme: a ist ein dunkler, den Docht umgebender, b der grösste leuchtende Theil, der von einer schmalen blauen Hülle c eingeschlossen wird. In diesen 3 Theilen finden verschiedene chemische Processe statt. Das durch die Hitze geschmolzene Fett steigt in dem Docht capillarisch in die Höhe und wird durch die Hitze im oberen Theile des Dochtes in ähnliche Gase zerlegt, wie sie im Leuchtgas enthalten sind. Diese entstehen und verbreiten sich in den dunkeln Raum a, steigen dann weiter auf und werden in Folge der höheren Hitze theilweise in Kohle zerlegt. In der Hülle c treten die glühenden Gase mit Sauerstoff in Berührung und verbrennen hier zu Kohlensäure und Wasser, durch die hier entstehende Hitze wird der ausgeschiedene Kohlenstoff in dem Theile b glühend und leuchtet. Der Sitz der Verbindung und mithin der höchsten Temperatur ist in der Hülle c. Hält man einen dünnen Platindraht quer durch die Flamme, so glüht derselbe vorzugsweise an den Rändern, in dem Theile a bleibt er dunkel.

Fig. 13.



Die *Intensität des Lichtes* einer Flamme ist um so grösser, je lebhafter der Kohlenstoff glüht, und dieses Glühen hängt wieder ab von der Energie der Verbrennung, welche in dem äusseren Saume der Flamme stattfindet. Eine Flamme wird also um so mehr leuchten, je rascher die Verbrennung, d. h. die Verbindung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit Sauerstoff an der Oberfläche vor sich geht. Man wird deshalb durch vermehrte Zufuhr der Luft eine grössere Lichtentwicklung erlangen. Diese

bewirken wir in unsern Lampen durch einen Glascylinder, welcher nach Art eines Schornsteins den Luftzug beschleunigt. Bei den Oellampen wenden wir stets flache oder runde Dochte an und erzielen dadurch eine ebene oder ringförmige Flamme, deren Dicke gegen ihre sonstigen Dimensionen gering ist. Da die Wärme, welche durch Verbrennung an der äusseren Fläche der Flamme entsteht, mit der Entfernung abnimmt, so werden bei einer dicken Flamme die Kohlentheilchen in der Mitte nur wenig glühen und dadurch die Flamme ein röthlich trübes Ansehn erhalten, wie dieses bei den Küchenlampen mit massivem dicken Docht der Fall ist.

Wenn der Sitz der Verbrennung und somit der höchsten Temperatur die Oberfläche der Flamme ist, so werden wir eine um so heissere Flamme erhalten, wenn wir durch Einblasen von Luft in die Flamme oder bei Leuchtgas durch Zumischen von Luft die Verbrennung auch ins Innere verlegen. Mischt man das Leuchtgas vor der Verbrennung mit nur so viel Luft, dass keine Explosion dadurch entsteht, so erhält man eine nicht leuchtende, aber viel heissere Flamme. Dieses wird im *Bunsen'schen Brenner* dadurch erreicht, dass man das Gas aus einer feinen Oeffnung in ein weiteres Rohr strömen lässt, welches unten 2 seitliche Oeffnungen hat, durch welche Luft einströmt und in dem Rohr sich mit dem Gase mischt. Zündet man das Gemisch von Luft und Gas oben an, so erhält man eine blaue, nicht leuchtende Flamme von hoher Temperatur. Das einströmende Gas und die zuströmende Luft müssen in einem bestimmten Verhältniss stehen; strömt zu wenig Luft zu, so leuchtet die Flamme besonders am oberen Theile etwas, strömt zu viel Luft zu, so erfolgt die Verbrennung schon theilweise im Innern des Rohres unten an der kleinen Oeffnung: der Brenner schlägt durch. Eine andere Art von Gaskochbrenner besteht darin, dass das Gas aus einer kleinen Oeffnung in einen lose darüber gestellten, unten offenen, oben mit feinem Drahtnetz verschlossenen Blechcylinder strömt und oberhalb des Drahtnetzes angezündet wird. In dem Cylinder mischt sich das Gas mit der von unten zutretenden Luft. Das Drahtnetz verhindert das Durchschlagen der Flamme dadurch, dass es diese soweit abkühlt, dass sich das Gas an der andern Seite nicht entzündet. Man überzeugt sich von der Wirkung des Drahtnetzes in folgender Weise: Entzündet man Leuchtgas, welches aus einem engen Glasrohr ausströmt, und hält ein Drahtnetz mitten in die Flamme, so strömt zwar unverbranntes Gas durch dieses, entzündet sich aber nicht, es lässt sich jedoch durch ein brennendes Licht entzünden. Die Entzündungstemperatur der Körper ist eine verschiedene, und durch das Drahtnetz wird die Temperatur so weit erniedrigt, dass auf der anderen Seite eine Entzündung nicht herbeigeführt wird. In der *Davy'schen Sicherheitslampe* findet diese Eigenschaft des Drahtnetzes eine sehr nützliche Anwendung.

Setzt man auf den Glascylinder eines Argandgasbrenners, bei welchem der Luftzutritt unten möglichst abgesperrt ist, eine Kappe von Drahtnetz und entzündet das oben entweichende Gas, so brennt es mit leuchtender Flamme. Oeffnet man dann den inneren Luftzutritt und führt ein brennendes Spänchen durch denselben in den Cylinder, so entsteht über der Oeffnung in

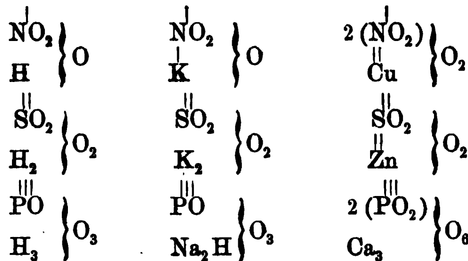
dem Glascylinder eine Flamme, welche die oben erwähnten Theile in umgekehrter Ordnung zeigt. Führt man nun noch durch dieselbe Oeffnung ein Glasrohr, aus dessen feiner Spitze Sauerstoff strömt, so entsteht an der Mündung eine leuchtende Flamme, welche die eigenthümliche Erscheinung des in Leuchtgas brennenden Sauerstoffs darstellt.

Derselbe Apparat kann dazu dienen, zu zeigen, dass der innere Theil einer Flamme verhältnissmässig kühl ist. Bedeckt man den Glascylinder des unten verschlossenen Brenners mit einem Stück Straminpapier (Canavaspapier), auf dessen mittleren Theil man etwas Schiesspulver schüttet, so entzündet sich dasselbe beim Anzünden des Gases nicht; es verpufft erst, wenn das Papier von der Seite her zu glimmen beginnt.

Um durch Einblasen von Luft in eine Flamme eine höhere Temperatur zu erzeugen, benutzt man das *Löthrohr*, ein rechtwinklig gebogenes Metallrohr mit sehr feiner Oeffnung an der Spitze. Bläst man Luft mit demselben in eine Kerzen- oder Alkoholflamme oberhalb des Dochtes, so erhält man eine spitze Flamme, welche aus 2 in einander geschobenen Kegeln besteht. Der innere dunklere Theil enthält noch unverbrannte Gase, der äussere hellere Theil verbrannte glühende Gase und glühende Luft. Der innere Theil wirkt deshalb auf Körper, welche man in denselben bringt, reducirend (*Reductionsflamme*), der äussere oxydirend (*Oxydationsflamme*). Das Löthrohr ist ein vielfach im chemischen Laboratorium wie in der Technik angewandter Apparat.

Eine Verbindung von *Kohlenstoff* mit *Stickstoff* CN ist ein gasförmiger Körper, welcher in seinen chemischen Eigenschaften Aehnlichkeit mit Chlor besitzt. Man kennt eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen, welche sich wie Grundstoffe verhalten, man nennt dieselben *zusammengesetzte Radikale*, zu welchen obige Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff gehört. Dieselbe ist unter dem Namen *Cyan* (κύανος blau) bekannt, da sie mit Eisen eine blaue Verbindung bildet (Berliner Blau). Man hat für die Verbindung von Stickstoff mit Kohlenstoff ein besonderes Zeichen gewählt: CN = Cy. Die Eigenschaften und Darstellung dieser Verbindung gehören der organischen Chemie an.

Solche zusammengesetzte Radikale können in den S. 22 mitgetheilten Typen den Wasserstoff substituiren. Auch insofern sind dieselben den Elementen ähnlich, als es ein-, zwei- und dreiwerthige Radikale gibt. So enthält die Salpetersäure HNO_3 das einwerthige Radikal NO_2, die Schwefelsäure H_2SO_4 das zweiwerthige Radikal SO_2 und die Phosphorsäure H_3PO_4 das dreiwerthige Radikal PO und wir schreiben deshalb die typischen Formeln dieser Säuren und einiger Salze in folgender Weise:



Schwefelkohlenstoff CS_2. Diese Verbindung entsteht, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohle leitet und die entstandene gasförmige Verbindung durch Abkühlen condensirt. Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht und das V. G. 1·27 besitzt. Derselbe siedet bei 48°, entzündet sich leicht und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Er löst Schwefel, Phosphor, Jod und Fette leicht auf und wird in neuerer Zeit zur Gewinnung von Oel aus ölhaltigen Samen angewandt. Man zieht die zerquetschten Samen mit Schwefelkohlenstoff aus und destillirt denselben wieder ab, wobei das Oel zurückbleibt.

Chlor. $\overset{|}{Cl} = 35{\cdot}5$.

Vork. Das Chlor kommt in der Natur sehr verbreitet, doch nur in Verbindung mit Metallen vor. Die wichtigste und verbreitetste Verbindung ist das Kochsalz NaCl, welches als Steinsalz, in Soolquellen, im Meerwasser, in fast allem Fluss- und Quellwasser sich findet.

Darst. Man stellt das Chlor dar, indem man grob gepulverten Braunstein (Mangansuperoxyd) mit Salzsäure (Chlorwasserstoff) in einer Kochflasche erwärmt; hierbei entsteht Manganchlorür, Wasser und Chlor:



$$MnO_2 + 4\ HCl = MnCl_2 + 2\ H_2O + 2\ Cl,$$

oder man erwärmt Kochsalz, gepulverten Braunstein und Schwefelsäure, wobei neben Chlor schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul entsteht:



$$MnO_2 + 2\ NaCl + 2\ H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O + 2\ Cl.$$

Da das Chlor vom Wasser absorbirt wird und sich mit Quecksilber verbindet, so lässt es sich weder über Wasser noch über Quecksilber auffangen. Man füllt Glasflaschen, welche durch einen Glasstöpsel verschliessbar sind, in der Weise damit, dass man das Chlor durch ein Glasrohr auf den Boden der Flasche leitet, nachdem es durch Chlorcalcium getrocknet ist. Das Chlor verdrängt, als specifisch schwerer, die Luft und füllt das Gefäss an, welches dann mit dem befetteten Glasstöpsel verschlossen wird.

Eigensch. Das Chlor ist ein grüngelbes Gas vom V. G. 2·45 und eigenthümlichem Geruch. Bei —40° oder 4 Atmosphären Druck verwandelt sich

dasselbe in eine grüngelbe Flüssigkeit. Es wirkt sehr energisch auf den Organismus, besonders auf die Athmungsorgane. Alkoholdampf und Ammoniak dienen als Gegenmittel. Es ist nicht brennbar, verbindet sich aber mit vielen Körpern schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Wirft man gepulvertes Antimon, dünnes unechtes Blattgold oder Silber in ein Glas mit Chlorgas, so verbindet sich das Metall mit dem Chlor unter Feuererscheinung.

Wasser absorbirt bei + 8° sein 3faches Volumen Chlorgas. Dieses Chlorwasser hat die Farbe und den Geruch des gasförmigen Chlors, zersetzt sich am Lichte, indem unter Freiwerden von Sauerstoff Chlorwasserstoff entsteht. Kühlt man Chlorwasser bis 0° ab, so scheiden sich Krystalle einer Verbindung von Chlor mit Wasser, *Chlorhydrat* $Cl + 5 H_2O$ aus. Das Chlorwasser besitzt (mit Wasser verdünnt) einen zusammenziehenden Geschmack.

Auf die meisten organischen Stoffe wirkt das Chlor zerstörend ein, meist dadurch, dass es diesen den Wasserstoff entzieht und sich mit demselben verbindet. Taucht man in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäss einen mit Terpentinöl benetzten Papierstreifen, so steigt unter Feuererscheinung eine schwarze Rauchwolke aus demselben empor. Das Terpentinöl besteht aus Wasserstoff und Kohlenstoff, das Chlor verbindet sich unter Feuererscheinung mit dem Wasserstoff, wobei schwarze Kohle frei wird. Eine brennende Kerze in einen Cylinder mit Chlor gesenkt, gibt eine rothe russende Flamme. Alle organischen Farbstoffe werden durch Chlor zerstört und wird es deshalb in der Bleicherei angewandt. Indigolösung wird durch Chlorwasser, ein grüner Zweig oder ein gefärbter, benetzter Zeugstreif durch Chlorgas sehr bald farblos. Chlor wird zum Bleichen von Baumwolle verwandt; thierische Stoffe, wie Seide, Wolle u. s. w. lassen sich nicht damit bleichen, sie werden durch Chlor gelb gefärbt; das Bleichmittel für diese ist schweflige Säure (S. 31). Chlor zerstört auch den Geruch faulender Körper, sowie die gasförmigen Ansteckungsstoffe gewisser Krankheiten, die sog. miasmatischen Stoffe, deshalb wird es als *Desinfectionsmittel* angewandt.

Das Chlor dient zur Darstellung des Chlorkalks, des chlorsauren Kalis, zur Bleicherei und zu verschiedenen chemischen Processen.

Das Chlor wurde 1774 von *Scheele* entdeckt und nach seiner Farbe (χλωρος, gelbgrün) benannt. Es geht mit allen Grundstoffen Verbindungen ein und ist besonders durch seine grosse Verwandtschaft zu Wasserstoff und Metallen ausgezeichnet.

Verbindungen.

Die wichtigste unter den Verbindungen des Chlors ist die mit Wasserstoff, die

Chlorwasserstoffsäure, *Kochsalzsäure* oder *Salzsäure* HCl. Wasserstoff und Chlor verbinden sich zu gleichen Volumen direct unter dem Einfluss des Sonnenlichtes oder eines elektrischen Funkens unter heftigem Knall. Das Volumen der gebildeten Chlorwasserstoffsäure ist der Summe

der Volumina der Bestandtheile gleich. Man stellt die Verbindung dar, indem man Kochsalz mit Schwefelsäure erwärmt:

$$2\ NaCl + H_2SO_4 = 2\ HCl + Na_2SO_4.$$

Es bleibt dabei schwefelsaures Natron zurück.



Chlorwasserstoff ist ein farbloses, sauer riechendes, coercibles Gas vom V. G. 1·25. Das Gas raucht stark an der Luft, indem es sich mit dem Wasserdampf der Luft zu einer Flüssigkeit verbindet; unter einem Druck von 40 Atmosphären wird es bei + 10° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Von Wasser wird das Gas absorbirt, 1 Vol. Wasser nimmt bei 0° 525, bei 18° 450 Vol. auf, damit die sog. flüssige *Salzsäure* bildend. Die Salzsäure ist eine sehr saure, ätzende, farblose Flüssigkeit, welche in der Chemie und Technik die mannigfaltigste Anwendung findet. Sie raucht etwas an der Luft und entlässt beim Erwärmen salzsaures Gas, bis die Flüssigkeit bei 110° siedet. Die dann erhaltene Salzsäure raucht nicht an der Luft und enthält 20 pCt. Chlorwasserstoff.

Da die gasförmige Chlorwasserstoffsäure von Wasser stark absorbirt wird, fängt man dieselbe über Quecksilber auf. Die Entwicklung derselben geschieht im Kleinen, indem man in einer Gasentbindungsflasche (Fig. 3 S. 16) grobes Kochsalz mit Schwefelsäure übergiesst. Zur Anstellung von Versuchen mit gasförmiger Salzsäure kann man auch die käufliche Salzsäure mässig erwärmen, das sich dann entwickelnde Gas durch ein Chlorcalciumrohr leiten, wodurch es getrocknet wird, und dann über Quecksilber auffangen.

Zur Darstellung der reinen Salzsäure wird in grossen Glasretorten oder Glaskolben, welche in einem Sandbade liegen, Kochsalz unter allmählichem Zusatz von Schwefelsäure mässig erwärmt und das entweichende Salzsäure-Gas in *Wulf'schen Flaschen* von Wasser absorbirt. Die Construction einer solchen Flasche zeigt Fig. 14. Die Flasche A ist mit 3 Hälsen versehen, welche mit durchbohrten Korken verschlossen sind. Durch diese Durchbohrungen gehen 3 Glasröhren. Die Glasröhre a ist rechtwinklig gebogen und reicht bis in das Wasser, welches die Flasche zur Hälfte erfüllt. Das rechtwinklig gebogene Rohr c mündet eben unterhalb des Korkes. Das Rohr a ist nicht gebogen und reicht bis in das Wasser. Das Gas wird durch a eingeleitet, vom Wasser absorbirt und das nicht absorbirte Gas entweicht durch c in eine zweite, dritte u. s. w. Flasche von gleicher Construction. Das Rohr b dient als Sicherheitsrohr. Entsteht in der Flasche A durch zu rasche Absorption ein verdünnter Raum, so würde durch das Rohr a der folgenden Flasche die Flüssigkeit zurücksteigen. Statt dessen dringt aber durch das Rohr (Sicherheitsrohr) b Luft ein und gleicht den Druck aus.

Fig. 14.



Die im Handel vorkommende Salzsäure, welche bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt erhalten wird (*rohe Salzsäure*) ist meist durch Eisen gelb gefärbt und durch andere Substanzen verunreinigt.

Ein Gemisch aus 3 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure ist unter dem Namen *Königswasser* bekannt und dient zur Auflösung von Gold und Platin. Dasselbe wirkt vorzugsweise durch seinen Gehalt an freiem Chlor.

Verbindungen mit Sauerstoff. Mit Sauerstoff bildet das Chlor die Anhydrite von 4 verschiedenen Säuren:

1. Unterchlorige Säure Cl_2O,
2. Chlorige Säure Cl_2O_3,
3. Chlorsäure Cl_2O_5,
4. Ueberchlorsäure Cl_2O_7.

Dieselben sind vorzugsweise in Verbindung mit Basen bekannt.

1. Die unterchlorige Säure HClO bildet mit Alkalien Salze, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Kali, Natron und Kalkhydrat entstehen. Leitet man Chlor durch eine Auflösung von Aetzkali, so entsteht unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium.



$$2\,KHO + 2\,Cl = KClO + KCl + H_2O.$$

Am bekanntesten ist die Verbindung mit Kalk, welche entsteht, wenn man Chlor über feuchtes Kalkhydrat leitet:



$$2\,CaH_2O_2 + 4\,Cl = CaCl_2O_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Diese Masse, *Chlorkalk* genannt, ist ein Gemenge von unterchlorigsaurer Kalkerde mit Chlorcalcium.

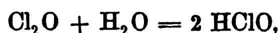
Die Lösung des unterchlorigsauren Kalis wird unter dem Namen Eau de Javelle als Bleichflüssigkeit und zur Entfernung von Obst- und Weinflecken aus weisser Wäsche verwandt, zu welchen Zwecken der Chlorkalk in noch weit grösserem Massstabe dient.

Wenn man über gelbes Quecksilberoxyd trocknes Chlorgas leitet, so entsteht ein rothgelbes Gas, welches sich bei — 10^0 zu einer Flüssigkeit, dem *Anhydrit der unterchlorigen Säure* verdichtet:



$$HgO + 4\,Cl = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Das Gas wie die Flüssigkeit verbindet sich mit Wasser und bildet die Säure HClO:



$$Cl_2O + H_2O = 2\,HClO,$$

welche auf organische Farbstoffe sehr stark bleichend einwirkt. Wasser absorbirt das 200fache seines Volumens von dem Gase.

2. **Chlorige Säure.** Erwärmt man ein Gemisch aus chlorsaurem Kali, arseniger Säure und verdünnter Salpetersäure, so entwickelt sich ein grüngelbes Gas von sehr unangenehmen Geruch, welches das Anhydrit der *chlorigen Säure* Cl_2O_3 ist, und bei Berührung mit Wasser die Säure $HClO_2$ bildet. Diese zersetzt sich sehr leicht und wirkt stark oxydirend.

Erwärmt man Stücke von chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure ganz gelinde, so entwickelt sich ein dunkelgelbes Gas von sehr scharfem Geruch, welches durch starke Abkühlung sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Man sieht dieses Gas oder die Flüssigkeit als eine Verbindung an, die man *Unterchlorsäure* genannt hat und die nach der Formel ClO_2 zusammengesetzt ist,

mit Wasser aber in chlorige und Chlorsäure zerfällt. Diese Verbindung zersetzt sich unter heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff.

3. **Chlorsäure.** Leitet man in eine erwärmte Aetzkalilösung so lange Chlor, als dieses noch aufgenommen wird, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit perlmutterglänzende Schuppen von chlorsaurem Kali, während Chlorkalium in der Lösung bleibt:



$$6\,KHO + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Die Chlorsäure $HClO_3$ erhält man aus der Lösung des chlorsauren Kalis, indem man Kieselfluorwasserstoffsäure zusetzt, wodurch Kieselfluorkalium gefällt wird, die Lösung der Chlorsäure dann durch gelindes Erwärmen verdampft. Dieselbe bildet eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen und durch organische Substanzen leicht zersetzt. Papier und Alkohol werden durch sie entzündet. Das Anhydrit Cl_2O_5 ist nicht bekannt.

Die Salze der Chlorsäure, besonders das chlorsaure Kali, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie an brennbare Stoffe, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, leicht Sauerstoff abgeben. Reibt man eine Federmesserspitze voll (aber nicht mehr!) chlorsaures Kali und Schwefel in einer Reibschale zusammen, so entstehen heftige Detonationen. Eine noch viel kleinere Menge gepulvertes chlorsaures Kali mit rothem, amorphem Phosphor auf einem Blatt Papier gemengt und in Papier eingewickelt, gibt durch einen Hammerschlag einen sehr lebhaften Knall. Deshalb ist bei Versuchen mit chlorsauren Salzen die grösste Vorsicht zu empfehlen.

4. **Ueberchlorsäure.** Wenn man chlorsaures Kali vorsichtig erhitzt, so schmilzt es unter Entwicklung von Sauerstoff. Nach einiger Zeit hört die Entwicklung des Sauerstoffs auf, und es bedarf einer verstärkten Hitze, um eine weitere Quantität Sauerstoff zu erhalten. Nach der ersten Sauerstoffentwicklung hat sich das chlorsaure Kali in Chlorkalium und überchlorsaures Kali zersetzt, welches dann bei fernerem Erhitzen in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt wird. Diese beiden Processe lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + 2\,O.$$



$$KClO_4 = KCl + 4\,O.$$

Unterbricht man die Erhitzung nach der ersten Sauerstoffentwicklung, so lässt sich aus dem rückständigen Salzgemisch durch Wasser das Chlorkalium ausziehen, während das schwerlösliche überchlorsaure Kali zurückbleibt. Dieses liefert dann, mit Schwefelsäure destillirt, die Ueberchlorsäure $HClO_4$ als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 200° siedet und deren Dampf Papier und andere verbrennliche Stoffe entzündet. Sie raucht an der Luft und zieht Feuchtigkeit aus derselben an. Die Ueberchlorsäure ist eine starke Säure und die beständigste der Sauerstoffverbindungen des Chlors. Das Anhydrit Cl_2O_7 ist unbekannt.

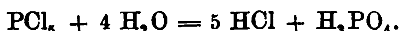
Chlorstickstoff NCl_3. Diese Verbindung entsteht, wenn man Chlor in eine Auflösung von Salmiak leitet. Sie bildet ölförmige, gelbe Tropfen, welche sich äusserst leicht unter der heftigsten Explosion zersetzen.

Mit *Schwefel* verbindet sich das Chlor direct zu einer gelben Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und dem V. G. 1·69. Man erhält dieselbe, wenn man über geschmolzenen Schwefel bei einer Temperatur von 140° trocknes Chlor leitet, es destillirt dann der *Chlorschwefel* SCl über. Derselbe löst Schwefel auf und wird zum Vulkanisiren von Kautschuk benutzt.

Mit *Phosphor* verbindet sich das Chlor in 2 Verhältnissen PCl_3 und PCl_5. Die erste Verbindung

Dreifachchlorphosphor PCl_3 wird durch Zuleiten von Chlor zu überschüssigem Phosphor als wasserhelle, flüchtige Flüssigkeit erhalten, welche an feuchter Luft stark raucht, bei 78° siedet und das V. G. 1·45 hat. In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und bildet phosphorige Säure und Salzsäure. Ist bei der Einwirkung von Chlor auf Phosphor von ersterem ein grosser Ueberschuss vorhanden, so erhält man

Fünffachchlorphosphor PCl_5 als festen weissen Körper, der an der Luft stark raucht, einen sehr durchdringenden Geruch besitzt und die Athmungsorgane heftig angreift. Die Verbindung verflüchtigt sich ohne zu schmelzen und zersetzt sich mit Wasser zu Salzsäure und Phosphorsäure:



$$PCl_5 + 4\ H_2O = 5\ HCl + H_3PO_4.$$

Beide Körper finden eine Verwendung bei der Darstellung gewisser organischer Verbindungen.

Phosphoroxychlorid PCl_3O ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sie entsteht, wenn die vorige Verbindung allmählich Wasser anzieht. Am besten stellt man dieselbe dar durch Destillation des Fünffachchlorphosphors mit dem halben Gewicht völlig entwässerter Oxalsäure. Es entsteht dabei Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd:



$$PCl_5 + C_2H_2O_4 = PCl_3O + 2\ HCl + CO_2 + CO.$$

Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Salzsäure und Phosphorsäure. Man kann dieselbe als PCl_5 betrachten, in welchem 2 Cl durch das zweiwerthige O Atom ersetzt sind.

Brom. $\overset{I}{Br} = 80$.

Vork. Bromverbindungen kommen in der Natur nur in kleinen Mengen als Begleiter der Chlorverbindungen im Meerwasser, in einigen Salzseen (todtes Meer, welches etwa 27 pCt. Salze und in diesen 0·5 pCt. Brom enthält) und vielen Soolquellen vor.

Darst. Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Kochsalzes aus Meerwasser oder aus einigen Salzsoolen zurückbleiben. Bei dem Verdampfen des Meerwassers scheiden sich besonders die Salze, welche schwerlöslich oder in grosser Menge darin enthalten

sind, aus und in der rückständigen Flüssigkeit, der *Mutterlauge,* bleiben die leichtlöslichen und in kleiner Menge vorkommenden Salze in verhältnissmässig grösserer Menge aufgelöst. Die nachstehende Analyse des Wassers des Mittelmeeres, wie es an der Südküste von Frankreich zur Kochsalzgewinnung angewandt wird, nebst einer Analyse der dabei erhaltenen Mutterlauge zeigt das Verhalten der einzelnen Salze am deutlichsten:

Meerwasser:

100 Theile enthalten:

Chlornatrium . . .	2·94
Chlormagnesium . .	0·32
Chlorkalium . . .	0·05
Bromnatrium . . .	0·05
Schwefels. Magnesia	0·25
Schwefels. Kalk . .	0·13
Kohlens. Kalk . . .	0·01
	3·75
Wasser	96·25
	100·00

Mutterlauge:

100 Theile enthalten:

Chlornatrium . . .	21·28
Chlormagnesium . .	10·16
Chlorkalium . . .	1·83
Bromnatrium . . .	1·47
Schwefels. Magnesia	7·87
Schwefels. Kalk . .	—
Kohlens. Kalk . . .	—
	42·61
Wasser	57·39
	100·00

In der Mutterlauge ist zwar der Gehalt an Kochsalz sehr vermehrt, aber die grösste Zunahme haben die leicht löslichen Salze, wie Bromnatrium, erfahren; der Gehalt an diesem Salz hat sich beinahe verdreissigfacht. Beim ferneren Eindampfen der Mutterlauge scheidet sich Kochsalz und schwefelsaure Magnesia aus, und man erhält schliesslich eine bromreiche Mutterlauge. Diese wird mit Braunstein und Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt (vgl. Chlor), wobei das Brom überdestillirt und in gut gekühlter Vorlage aufgesammelt wird.

Man kann auch die Mutterlauge mit Chlorwasser versetzen oder Chlor einleiten, worauf sich das Brom ausscheidet. Um es von der Flüssigkeit, in der es gelöst bleibt, zu trennen, wird diese mit Schwefeläther geschüttelt, welcher alles Brom aufnimmt und sich oben absetzt. Der Aether wird abgegossen, mit Kalilauge versetzt und abdestillirt, wobei das Brom an Kali gebunden zurückbleibt, aus welcher Verbindung es durch Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird.

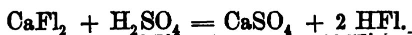
Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkelrothbraune Flüssigkeit vom V. G. 2·97, welche bei − 24°·5 zu einer braunen Masse erstarrt. Es ist sehr flüchtig und bildet rothbraune, der Untersalpetersäure ähnliche Dämpfe, welche einen chlorähnlichen Geruch besitzen. Bei + 63° siedet es. Ein Theil Brom löst sich in 30 Thl. Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche den Geruch des Broms besitzt. Aus seinen Verbindungen mit Metallen wird es durch Chlor ausgetrieben.

Fluor. $\overset{\text{I}}{\text{Fl}}$ = 19.

Vork. Das Fluor ist der einzige Grundstoff, welcher im freien Zustande mit Sicherheit bis jetzt nicht hat dargestellt werden können. Es findet sich mit Calcium verbunden im Flussspath $CaFl_2$ und in noch einigen anderen Mineralien. Auch im thierischen Körper kommt es vor, z. B. im Schmelz der Zähne.

Durch wechselseitige Zersetzung lässt es sich aus einer Verbindung in die andere überführen. Die wichtigste unter diesen Verbindungen ist die

Fluorwasserstoffsäure HFl, gewöhnlich *Flusssäure* genannt. Man erhält dieselbe durch Erwärmen von pulverisirtem Flussspath mit Schwefelsäure in Platin- oder Bleigefässen.



$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\ HFl.$$

Es entwickelt sich ein farbloses, an der Luft weisse Nebel bildendes Gas, welches durch starke Abkühlung sich zu einer farblosen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit verdichtet, welche schon bei + 15° siedet und das V. G. 1·06 hat. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Die Auflösung in Wasser ist, wie die Dämpfe, eine höchst ätzende Substanz, welche auf der Haut Blasen und sehr schwer heilende Wunden hervorbringt und auf die Athmungsorgane höchst nachtheilig wirkt. Deshalb ist bei der Darstellung die grösste Vorsicht zu empfehlen.

Die wässerige wie die dampfförmige Flusssäure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie Kieselsäure auflöst und deshalb Glas und Porcellan angreift. Dieselbe dient zum Einätzen von Schrift und Zeichnungen aller Art in Glas und wird in der analytischen Chemie zur Auflösung kieselsäurehaltiger Mineralien benutzt. Sie wird in Gefässen von Kautschuk aufbewahrt

Um mit Flusssäure in Glas zu ätzen, überzieht man das Glas zunächst mit einem Aetzgrund, d. h. einer Mischung von Asphalt, Wachs und Terpentin. Dieser wird geschmolzen in möglichst dünner Schicht aufgetragen und die Zeichnung in diesem ausgeführt, so dass die Glasfläche an den betreffenden Stellen freigelegt wird. Das so vorgerichtete Glas wird dann entweder den Dämpfen der Flusssäure ausgesetzt oder in wässerige Flusssäure getaucht, nachdem auch die andere Seite mit Aetzgrund versehen ist. Nachdem die Flusssäure hinreichend gewirkt hat, wird der Aetzgrund abgekratzt und durch Waschen mit Alkohol völlig entfernt. Eintheilungen auf Glasröhren, Thermometerskalen u. s. w. werden auf diese Weise hergestellt. In neuerer Zeit werden grosse Glasplatten mit Aetzgrund bedruckt und dann mit Flusssäure geätzt.

Die Flusssäure ist 1771 von *Scheele* entdeckt, die Eigenschaft einer Mischung von Flussspath mit Schwefelsäure, Glas zu ätzen, war schon einem Nürnberger Glasschleifer *Schwanhardt* 1670 bekannt.

Kieselfluorwasserstoff H_2SiFl_6. Wenn man in einer Glasretorte ı Gemenge von Flussspath und Sand mit Schwefelsäure übergiesst und er-

hitzt, so entwickelt sich ein farbloses, sehr sauer riechendes, an feuchter Luft stark rauchendes Gas, *Fluorsilicium* $SiFl_4$,



$$SiO_2 + 2\,CaFl_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O + SiFl_4.$$

Auf der Bildung dieses Gases beruht die Wirkung der Flusssäure auf Glas. Leitet man dieses Fluorsilicium in Wasser so scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus und die Flüssigkeit wird sauer von *Kieselfluorwasserstoffsäure* (Kieselflusssäure) H_2SiFl_6:



$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiFl_6.$$

Man kann dieselbe auch betrachten als eine Verbindung von Fluorwasserstoff mit Fluorsilicium $2\,HFl + SiFl_4$. Die Kieselflusssäure findet nur bei chemischen Operationen Verwendung.

Fluoraluminium

II. Metalle.

Die Metalle sind zwar von den Metalloiden weder durch physikalische noch chemische Eigenschaften scharf geschieden, sie besitzen aber einige Eigenschaften, welche den Metalloiden in weit geringerem Maasse zukommen. Die Metalle zeigen einen eigenthümlichen Glanz, *Metallglanz,* der sich nur bei einzelnen Metalloiden, Jod, Graphit, aber in geringerem Grade findet; sie sind gute *Wärme-* und *Elektricitätsleiter*, eine Eigenschaft, die unter den Metalloiden nur der Graphit und die koksähnlichen Kohlen zeigen.

Die Metalle sind undurchsichtig, einige in sehr dünnen Schichten durchscheinend: Gold, Silber. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, welche aber alle bei mehr oder weniger hoher Temperatur schmelzen. In folgender Tabelle sind die *Schmelzpunkte* der wichtigeren Metalle zusammengestellt:

Quecksilber . .	-40^0	Zink	360^0
Kalium	$+62{\cdot}5$	Silber	1000
Natrium . . .	$+90$	Kupfer	1050
Zinn	230	Gusseisen . . .	1100
Wismuth . . .	265	Gold	1200
Cadmium . . .	320	Stahl	1300
Blei	330	Stabeisen . . .	1600

Viele Metalle lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, solche Gemische nennt man *Legirungen.* Von diesen schmelzen einige bei einer Temperatur, welche zwischen den Schmelzpunkten der Bestandtheile liegt, so wird das Messing, eine Legirung von Zink und Kupfer, bei ungefähr 900^0 flüssig. Andere Legirungen schmelzen noch unter der Schmelztemperatur desjenigen Bestandtheils, welcher den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Am bekanntesten sind in dieser Beziehung die zum Löthen angewandten Legirungen von Zinn und Blei, von denen die aus 2 Gewthl. Zinn und 1 Thl. Blei bestehende bei 171^0 schmilzt. Das *Rose*'sche Metall, aus 2 Thl. Wismuth, 1 Thl. Blei und 1 Thl. Zinn bestehend, schmilzt bei 94^0

und das *Wood*'sche Metall (7 Thl. Wismuth, 2 Thl. Zinn, 2 Thl. Cadmium und 6 Thl. Blei) schmilzt bei 65—70°, so dass diese letztere Legirung schon in heissem Wasser leicht zum Schmelzen gebracht wird.

Bei sehr hoher Temperatur sind alle Metalle flüchtig, einige, wie Eisen, Gold, in nur sehr geringem Grade, andere, wie Quecksilber, Kalium, Natrium, Cadmium, Zink, lassen sich destilliren.

Das Volumgewicht der Metalle liegt zwischen 0·7 und 23·0.

Alle Metalle gehen Verbindungen mit Sauerstoff ein, und das Verhalten der Metalle zum Sauerstoff, sowie die chemischen Eigenschaften dieser Sauerstoffverbindungen bilden den Eintheilungsgrund der Metalle. Von vielen Metallen kennt man mehrere Oxydationsstufen, von denen die niedrigsten meist Basen, die höchsten dagegen Säuren sind, wie man das an den Sauerstoffverbindungen des Mangans am deutlichsten erkennt. Man theilt die Metalle gewöhnlich in 4 Gruppen.

I. *Alkalimetalle.* Sie besitzen eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, ihre Sauerstoffverbindungen sind die stärksten Basen und in Wasser sehr leicht löslich, ihre kohlensauren Salze sind ebenfalls leicht löslich. Hierher gehören: *Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium* und *Rubidium.*

II. *Metalle der alkalischen Erden.* Ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff ist geringer, sie zersetzen das Wasser nur in höherer Temperatur, ihre Sauerstoffverbindungen sind starke Basen, in Wasser schwer oder unlöslich, ihre kohlensauren Salze sind unlöslich. Hierher gehören: *Barium, Strontium, Calcium* und *Magnesium.*

III. *Metalle der Erden.* Die Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff ist gering, die Sauerstoffverbindungen sind farblos, schwache Basen und in Wasser unlöslich. Hierher gehört vorzugsweise das *Aluminium.*

IV. *Die schweren Metalle* oder *Erzmetalle.* Die Verwandtschaft zum Sauerstoff ist noch geringer als bei den vorigen, sie besitzen ein Volumgew. grösser als 5, ihre Sauerstoffverbindungen sind theils Basen, theils indifferente Verbindungen, theils Säuren. Die Oxyde sind farblos oder gefärbt und in Wasser unlöslich. Hierher gehören die auch meist im gewöhnlichen Leben bekannten Metalle: *Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Zinn, Arsen, Antimon* und *Chrom.*

Die Metalloxyde bilden mit den Säuren Salze, und man unterscheidet bei den mehrbasischen Säuren, je nachdem 1 oder 2 Atome H in der Säure vertreten sind, *saure* und *neutrale* Salze. Die basischen Salze kann man als Verbindungen von neutralen Salzen mit Metalloxydhydrat betrachten. Eine der wichtigsten Eigenschaften der Salze ist ihre *Löslichkeit* in Wasser. Man gibt dieselbe dadurch an, dass man die Salzmengen nennt, welche sich in 100 Thl. Wasser lösen und dieses Verhältniss von Salz zu Wasser in Bruch- m bringt. So lösen sich bei 20° in 100 Grm. Wasser 36 Grm. Kochsalz,): 36/100 bei 20°. Die Löslichkeit der Salze ist abhängig von der Temperatur.

Einige Salze sind in Wasser bei allen Temperaturen fast gleich löslich, bei andern steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, bei wieder andern erreicht sie bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum und sinkt wieder, wenn die Temperatur noch weiter steigt. Zu den ersten Salzen gehört unter andern das Kochsalz, zu den zweiten der Salpeter und zu den dritten das schwefelsaure Natron.

Um den Unterschied in der Löslichkeit des Kochsalzes und Salpeters zu zeigen, erwärmt man in einer Kochflasche eine überschüssige Menge Kochsalz mit Wasser und filtrirt das ungelöste Kochsalz ab. Ferner löst man etwa 100 Thl. Salpeter in 100 Thl. Wasser unter Erwärmen auf. Beim Abkühlen der beiden Lösungen scheidet sich eine sehr geringe Menge Kochsalz aus der bei hoher Temperatur gesättigten Lösung aus, während sich aus der Salpeterlösung dieses Salz in grosser Menge und zwar in schönen Krystallen ausscheidet.

Folgende Tabelle gibt die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze bei verschiedenen Temperaturen:

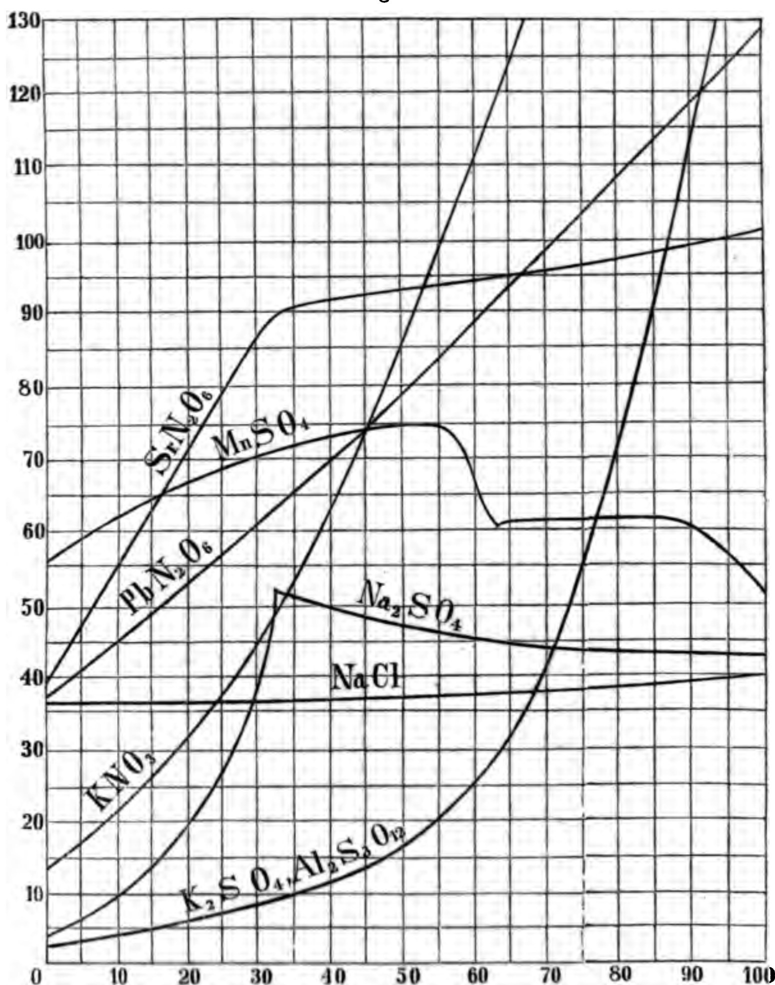
100 Gewichtstheile Wasser lösen:

bei	Chlornatrium.	Salpeters. Kali.	Salpeters. Bleioxyd.	Salpeters. Strontian.	Schwefels. Natron.	Schwefels. Manganoxydul.	Alaun.
0°	35·7	13·3	36.5	39·5	4·8	55·4	3·0
+5°	35·7	17·1	40·5	47·3	6·4	58·2	3·5
10°	35·8	21·1	44·4	54·9	9·0	61·1	4·0
15°	35·9	26·0	48·3	62·8	13·4	63·8	5·0
20°	36·0	31·2	52·3	70·8	19·5	66·3	5·9
25°	36·1	37·3	56·4	79·0	27·9	68·5	6·9
30°	36·3	44·5	60·7	87·6	40·9	70·4	7·9
35°	36·4	54·0	65·0	90·6	50·2	71·9	9·4
40°	36·6	64·0	69·4	91·3	48·8	73·1	11·7
50°	37·0	86·0	78·7	92·6	46·7	74·8	17·0
60°	37·3	111·0	88·0	94·0	45·3	65·9	25·0
70°	37·8	139·0	97·7	95·6	44·4	61·5	40·0
80°	38·4	172·0	107·6	97·2	43·7	61·5	71·0
90°	39·1	206·0	117·4	99·0	43·1	60·3	109·0
100°	39·8	247·0	127·0	101·1	42·5	52·9	154·0
102°·5	—	—	—	—	—	47·4	—
103°·5	—	—	—	—	42·2	—	—
104°·7	—	—	131·5	—	—	—	—
107°·9	—	—	—	102.9	—	—	—
109°·7	40·4	—	—	—	—	—	—
111°·9	—	—	—	—	—	—	210·6
114°·1	—	327·4	—	—	—	—	—

Die letzten Temperaturen sind die Siedepunkte der gesättigten Lösung des betreffenden Salzes. Die Abhängigkeit der Löslichkeit der verschiedenen Salze von der Temperatur wird am anschaulichsten durch eine graphische Darstellung, bei welcher man auf der Abscissenachse die Temperaturen, auf

der Ordinatenachse die in 100 Theilen Wasser löslichen Salzmengen aufträgt
Fig. 15 zeigt eine solche graphische Darstellung der Löslichkeit obiger Salze
Es geht aus derselben hervor, dass die Löslichkeit des Chlornatriums und de
salpetersauren Bleioxydes der Temperaturzunahme proportional ist, das
aber die des Salpeters und Alauns in weit stärkerem Verhältniss als die

Fig. 15.



Temperatur wächst. Beim salpetersauren Strontian steigt die Löslichkei
bis etwa 32° in einer bestimmten, von da ab in einer andern Proportion. Da
schwefelsaure Natron zeigt bei 33° ein Maximum der Löslichkeit, währen
das schwefelsaure Manganoxydul ein solches bei 54° besitzt, seine Löslichkei
nimmt von da sprungweise ab.

Kalium. $\overset{I}{K} = 39$.

Vork. Das Kalium kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern stets in Verbindung mit anderen Elementen vor. Kaliumhaltige Silikate bilden die verbreitetsten und in grösster Menge vorkommenden Mineralien und Gebirgsarten, durch deren Verwitterung der Ackerboden entstanden ist, weshalb es sich auch in diesem vorfindet. Besonders sind Feldspath, Glimmer, Lava hier zu nennen. Chlorkalium bildet Lagen im Steinsalz von Stassfurt, auch im Meerwasser und einigen Quellwässern finden sich Kalisalze. Aus der Ackererde gelangen die Kaliverbindungen in die Pflanzen, in deren Aschen sie sich in solchen Mengen vorfinden, dass man dieselben daraus gewinnt.

Darst. Kalium wird erhalten durch Zersetzung von festem Kalihydrat mit Hülfe des galvanischen Stromes oder besser durch Weissglühen eines Gemenges von kohlensaurem Kali mit Kohle (verkohlter Weinstein) in einer eisernen Retorte. Die dabei entweichenden Dämpfe von Kalium werden in einer abgekühlten Vorlage unter Steinöl aufgefangen und dadurch zu Metall verdichtet:



$$K_2CO_3 + 2\,C = 2\,K + 3\,CO.$$

Eigensch. Das Kalium ist auf der frischen Schnittfläche zinnweiss, metallglänzend, sehr weich und geschmeidig, so dass es sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit dem Messer schneiden lässt, bei 0° ist es spröde. Es schmilzt bei + 62·5° und ist in der Rothgluth unter Bildung grüner Dämpfe flüchtig. Sein V. G. ist 0·86. An der Luft läuft dasselbe durch Oxydation rasch an und verbrennt beim Erhitzen mit violetter Flamme. In Folge der grossen Verwandtschaft, welche es zum Sauerstoff besitzt, zersetzt es viele Sauerstoffverbindungen; auf Wasser geworfen entwickelt es Wasserstoff, welcher sich in Folge der bedeutenden Temperaturerhöhung sofort entzündet und mit violetter Flamme verbrennt. Es wird unter Steinöl, einer Verbindung von Wasserstoff und Kohlenstoff, aufbewahrt.

Verbindungen.

Kaliumoxyd oder **Kali** K_2O ist vorzugsweise in Verbindungen bekannt. Mit Wasser verbunden bildet es *Kalihydrat, Kaliumhydroxyd* oder *Aetzkali*



$$K_2O + H_2O = 2\,KHO.$$

Dieses wird dargestellt, indem man eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali mit Kalkbrei kocht, den sich bildenden, unlöslichen kohlensauren Kalk sich absetzen lässt und die klare Lösung abgiesst. Diese, unter dem Namen *Kalilauge* bekannt, wird bis zur syrupdicken Flüssigkeit eingedampft und dann in Formen gegossen, in denen sie zu einer sehr harten, weissen Masse erstarrt:



$$K_2CO_3 + CaH_2O_2 = 2\,KHO + CaCO_3.$$

Das Aetzkali zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an und zerfliesst, es löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung auf, auch in Alkohol ist es löslich. Es besitzt einen höchst ätzenden Geschmack und wirkt auf Thier- und Pflanzenstoffe zerstörend ein. Dasselbe wird unter dem Namen lapis causticus (Aetzstein) in der Chirurgie, in Auflösung zur Bereitung der Seife verwandt.

Schwefelkalium. Unter den 5 Verbindungen, welche der Schwefel mit Kalium bildet, sind das *Einfach-* und *Fünffach-Schwefelkalium* K_2S und K_2S_5 die wichtigsten. Erstere Verbindung wird erhalten, indem man Schwefelwasserstoff durch die eine Hälfte einer Aetzkalilösung bis zur Sättigung leitet und dann die andere Hälfte der Lösung zusetzt. Es entsteht zunächst eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff KHS, welche durch das zugesetzte Aetzkali in Schwefelkalium und Wasser zerfällt: $KHS + KHO = K_2S + N_2O$. Die Lösung reagirt stark alkalisch, löst Schwefel auf und zersetzt sich bei Luftzutritt leicht. Es ist die stärkste *Sulfobase.*

Fünffach-Schwefelkalium K_2S_5 erhält man mit schwefelsaurem Kali vermischt durch Zusammenschmelzen gleicher Theile kohlensauren Kalis und Schwefel. Die so erhaltene Masse, *Schwefelleber*, riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, ist von brauner Farbe und löst sich im Wasser mit gelber Farbe auf. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung höchst fein vertheilten, weissen Schwefels. Die Schwefelleber wird zur Herstellung von Schwefelbädern gebraucht.

Chlorkalium KCl findet sich als Sylvin in Steinsalzlagern, (Stassfurt, Kalusz in Galizien), in kleiner Menge im Meerwasser und in einigen Salzsoolen vor. Es krystallisirt wie Kochsalz in farblosen Würfeln und löst sich in Wasser leicht unter Temperaturerniedrigung, 100 Thl. Wasser lösen bei 15^0 33 Thl. Chlorkalium ($^{33}/_{100}$).

Ein Doppelsalz von Chlorkalium mit Chlormagnesium kommt unter dem Namen *Carnallit* KCl, $MgCl_2 + 6\,H_2O$ im stassfurter Steinsalz vor und ist ein geschätztes Material zur Darstellung von Kalisalpeter aus Natronsalpeter.

Jodkalium KJ findet sich in der Asche vieler Seepflanzen und wird erhalten durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali. Es krystallisirt in farblosen, undurchsichtigen Würfeln, löst sich unter beträchtlicher Erkältung sehr leicht in Wasser ($^{144}/_{100}$ bei 20^0) und wird wie das ihm ähnliche *Bromkalium* in der Medicin und besonders in der Photographie angewandt.

Kohlensaures Kali, *Kaliumcarbonat, Pottasche* K_2CO_3. Dasselbe bildet eine weisse, unkrystallisirte Masse, welche stark alkalisch schmeckt und reagirt, in feuchter Luft zerfliesst und sich sehr leicht in Wasser

($^{112}/_{100}$ bei 20°) löst. Die Pottasche wird aus Holz oder Pflanzenasche gewonnen. Beim Verbrennen organischer Stoffe hinterbleibt ein unverbrennlicher Rückstand, welchen man *Asche* nennt. Der Aschengehalt der Pflanzen und Pflanzentheile ist sehr verschieden. Im Allgemeinen hinterlassen die saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheile die grösste Menge Asche. Man erhielt aus 100 Gwthln. bei 100° getrockneter Pflanzentheile an Asche:

Buchenholz	0·4	Pappelholz	0·8
Buchenrinde	6·6	Pappelrinde	7·2
Eiche	1·1	Linde	0·4
Kiefer	1·9	Weinrebe	4·6
Disteln	4·0	Kartoffelstroh	15·0
Nesseln	10·6	Weizenstroh	7·0
Tabaksblätter	2·5	Equisetum	28·5

Zweige und Aeste geben mehr Asche als Kernholz, man rechnet 1—1·5 pCt. Asche vom ganzen Baum. Der Pflanzensaft enthält neben Verbindungen der Schwefelsäure, des Chlors u. s. w. besonders organische Säuren, wie Oxalsäure und Weinsteinsäure mit Kali verbunden, woraus beim Verbrennen kohlensaures Kali entsteht. Die Asche des Buchenholzes enthält im Mittel 22 in Wasser lösliche und 78 unlösliche Bestandtheile. Erstere bestehen aus:

Kohlens. Kali	16·0	Kohlens. Natron	3·4
Schwefels. Kali	2·3	Chlornatrium	0·3

letztere aus kohlensaurem Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure und Kieselsäure. In neuerer Zeit gewinnt man eine grosse Menge Pottasche aus der sog. Schlempekohle, welche aus den Rübenzuckerfabriken stammt und gegen 30 pCt. kohlensaures Kali und 20 pCt. kohlensaures Natron enthält.

Die Holzasche wird mit Wasser ausgelaugt und diese Lauge eingedampft bis ein trockner brauner Rückstand bleibt, welcher durch Glühen in eisernen Töpfen (Pott) oder in Flammöfen weiss gebrannt wird und als *rohe Pottasche* in den Handel kommt. Um diese von den oben genannten Verunreinigungen zu befreien, wird dieselbe mit dem gleichen Gewicht kalten Wassers übergossen, wobei sich vorzugsweise kohlensaures Kali auflöst, welche Lösung beim Eindampfen die *gereinigte Pottasche* liefert. Chemisch rein erhält man das kohlensaure Kali durch Glühen des doppeltkohlensauren Kalis. Die Pottasche findet in der Medicin, der Glasfabrikation und zur Darstellung anderer Kaliverbindungen Verwendung.

Doppeltkohlensaures Kali, *Kaliumbicarbonat*, $KHCO_3$ wird erhalten, indem man durch eine gesättigte Auflösung von gereinigter Pottasche Kohlensäure leitet. Da es schwerer löslich ist ($^{23}/_{100}$ bei 20°) als das einfach kohlensaure Kali, so scheidet sich dasselbe in Krystallen aus. Durch schwaches Erhitzen oder durch Kochen der Lösung entweicht die Hälfte der Kohlensäure. Die Lösung reagirt schwach alkalisch.

Salpetersaures Kali, *Kaliumnitrat, Salpeter* KNO_3. Salpeter kommt an einigen Orten natürlich in der Erde vor: Aegypten, Ceylon, Ostindien,

Ungarn, Südamerika. Derselbe entsteht dort aus verwesenden stickstoffhaltigen organischen Stoffen, aus welchen sich zunächst Ammoniak bildet, welches bei Zutritt von Luft und Gegenwart von Kali- oder Kalksalzen in Salpetersäure übergeht und sich mit den starken Basen verbindet. So entsteht z. B. eine grosse Menge von Salpeter aus den verwesenden Exkrementen und Cadavern von Fledermäusen und Vögeln, welche auf Ceylon Höhlen bewohnen, die sich in einem verwitternden Granit befinden. Der salpeterhaltige Boden wird durch Wasser ausgelaugt, durch Verdunsten der Lösung erhält man den rohen Salpeter. Auch künstlich wird der Salpeter in den sog. *Salpeterplantagen* erzeugt. Es wird ein Gemenge von Ackererde, Holzasche, Dünger und thierischen Abgängen zu langen, schmalen Haufen aufgeschichtet und häufig mit Mistjauche begossen. Auch hier geht derselbe Process wie an den natürlichen Fundstätten des Salpeters vor sich, nach 2—3 Jahren enthalten die Haufen so viel Salpeter, dass sie ausgelaugt werden können. Auch in Viehställen sind der Fussboden und die Wände oft salpeterhaltig. (Der Mauerfrass, Salpeterfrass ist meist salpetersaurer Kalk.)

Der Rohsalpeter wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Der Salpeter ist in heissem Wasser sehr viel leichter löslich, als in kaltem ($^{26}/_{100}$ bei 15°, $^{247}/_{100}$ bei 100°.) Stellt man also eine bei höherer Temperatur gesättigte Salpeterlösung dar, so scheidet sich beim Abkühlen das Salz in grossen, rhombischen Säulen aus, welche meist klar und durchsichtig sind, inwendig aber häufig Höhlen enthalten, welche Mutterlauge einschliessen, wodurch der Salpeter verunreinigt wird. Deshalb lässt man den Salpeter, besonders den für die Schiesspulverfabrikation bestimmten, nicht in grossen Krystallen, sondern in Form eines feinen Pulvers sich ausscheiden. Dieses erreicht man dadurch, dass man die Lösung des Salpeters während der Abkühlung beständig umrührt und dadurch die Krystallbildung stört, so dass der Salpeter sich als *Salpetermehl* ausscheidet. Der Salpeter besitzt einen salzig-kühlenden Geschmack. Er schmilzt in der Glühhitze und zersetzt sich in Sauerstoff und salpetrigsaures Kali. Der schmelzende Salpeter gibt an oxydirbare Körper sehr leicht Sauerstoff ab, weshalb solche Körper, mit Salpeter erhitzt, leicht verpuffen. Hierauf gründet sich seine Verwendung zum Schiesspulver und andern Feuerwerkssätzen. Der Salpeter dient ferner zur Darstellung der Salpetersäure, zum Einpökeln des Fleisches und als Medikament.

Schwefelsaures Kali, *Kaliumsulfat* K_2SO_4. Dasselbe findet sich im Meerwasser, in einigen Mineralquellen und in vielen Pflanzenaschen vor, auch wird es bei einigen chemischen Processen (Darstellung der Salpetersäure) als Nebenproduct gewonnen. Es ist in Wasser schwer löslich ($^{12}/_{100}$) und scheidet sich aus der heissen Lösung in farblosen, harten, bitter schmeckenden Krystallen des rhombischen Systems aus. Es dient vorzugsweise zur Darstellung des Alauns.

Saures schwefelsaures Kali, *Kaliumbisulfat* $KHSO_4$ entsteht aus dem vorigen durch Zusetzen von Schwefelsäure, es löst sich in Wasser leicht, krystallisirt aus der sauren Lösung und schmilzt bei 200°.

Chlorsaures Kali, *Kaliumchlorat* $KClO_3$. Die Entstehung dieser Verbindung durch Einleiten von Chlor in Kalilauge ist schon beim Chlor S. 57 erwähnt. Das Salz bildet perlglänzende Krystallschuppen, welche dem Salpeter ähnlich schmecken und sich in Wasser lösen ($^6/_{100}$ bei 15°, $^{60}/_{100}$ bei 100°.) Es schmilzt bei beginnender Glühhitze und zerlegt sich in Sauerstoff und Chlorkalium. Dasselbe ist ein höchst kräftiges Oxydationsmittel und gibt mit Schwefel, Kohle und mit rothem Phosphor Gemenge, welche schon durch einen gelinden Schlag heftig explodiren, weshalb das Salz niemals mit andern Substanzen zusammen gerieben werden darf. Es wird zur Anfertigung von Zündwaaren, Feuerwerkskörpern u. s. w. gebraucht.

Mischt man vorher pulverisirtes chlorsaures Kali mit der Hälfte seines Gewichtes Zucker, so entzündet sich dieses Gemisch durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, welchen man darauf fallen lässt, und verbrennt mit violetter Flamme.

Die Kalisalze ertheilten der Alkohol- oder Bunsen'schen Flamme eine violette Färbung. Das Kalium wurde 1808 von *Davy* durch Elektrolyse des Aetzkalis dargestellt. Salpeter und Pottasche waren schon im Alterthum bekannt.

Natrium. $\overset{I}{Na} = 23$.

Vork. Das Natrium ist in Verbindung mit anderen Stoffen eines der verbreitetsten Elemente. Mit Chlor verbunden findet es sich als Steinsalz, im Meerwasser und den Salzsoolen, in sehr vielen Mineralien, in kleiner Menge in allem Quell- und Brunnenwasser, in der Ackererde und im Thier- und Pflanzenkörper.

Darst. Es wird auf dieselbe Weise wie das Kalium dargestellt durch Glühen eines innigen Gemenges von kohlensaurem Natron mit Kohle. Das Natrium verflüchtigt sich in der Weissgluth, und die Dämpfe werden in Vorlagen unter Steinöl aufgefangen.

Eigensch. Dem Kalium ähnlich, weiss, metallisch glänzend, weich und knetbar, schmilzt bei 90°. V. G. = 0·97. An der Luft oxydirt es sich schnell, beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme. Das Wasser zersetzt es, indem sich Natriumhydroxyd NaHO und Wasserstoff bildet, der sich gewöhnlich nicht entzündet.

Natrium wird in grossen Mengen dargestellt und zur Herstellung anderer Metalle benutzt.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Natrium zu *Natriumoxyd.* Dasselbe ist aber im freien Zustande kaum bekannt. Mit Wasser bildet es das

Natriumoydhydrat, *Natriumhydroxyd,* Aetznatron oder kaustisches Natron NaHO, welches, wie die entsprechende Kaliverbindung aus kohlensaurem Natron und Aetzkalk dargestellt wird. Durch Eindampfen der Aetz-

natronlauge wird das feste Aetznatron erhalten, welches wegen seiner Anwendung zur Darstellung der Seife auch *Seifenstein* genannt wird. Dasselbe ist weiss oder meist schwach grünbläulich, zieht Wasser und Kohlensäure aus der Luft an und zerfliesst zuerst, dann verwandelt es sich in kohlensaures Natron. Es ist in Wasser leicht löslich (*Natronlauge*).

Schwefelnatrium. Die Verbindungen des Schwefels mit Natrium sind den Kaliumverbindungen ganz entsprechend und werden wie diese dargestellt.

Chlornatrium, *Kochsalz* NaCl, ist die wichtigste und verbreitetste Natriumverbindung. Es findet sich als Steinsalz in grossen mächtigen Lagern mit Gips und Thon durchzogen. Die bekanntesten Steinsalzlager befinden sich bei Wieliczka, Stassfurt, in Oesterreich, in der Schweiz, in Spanien, in England. Ist dasselbe ziemlich rein, so wird es zermahlen und kommt als Speisesalz in den Handel. Selten wird es aber durch den Bergbau in erforderlicher Reinheit gewonnen, man löst dann das geförderte Steinsalz in Wasser und erhält reines Kochsalz beim Verdampfen der Lösung.

Die *Salzquellen* (*Soolquellen*) sind selten auch nur nahezu gesättigte Kochsalzlösungen, meist sind dieselben so arm an Kochsalz, dass man eine sehr bedeutende Menge Wasser verdampfen müsste, ehe sich Kochsalz ausschiede. Den Gehalt einer Soole an Kochsalz drückt man gewöhnlich dadurch aus, dass man angibt, wieviel Loth Salz in 100 Loth Soole enthalten sind, und wählt dafür das Wort *löthig* oder auch *grädig.* Der Salzgehalt der Soolen schwankt zwischen 6- und 26löthig. Die wenig löthigen Soolen werden zuerst concentrirter oder löthiger gemacht durch Verdunstung des Wassers mit Hülfe von Luft und Sonnenwärme; die Soole wird *gradirt.* Etwa 10 M. hohe und bis 300 M. lange Holzgerüste, *Gradirhäuser,* sind zu beiden Seiten mit Dornenreisig belegt, so dass eine dichte Dornenwand entsteht. Durch Pumpwerke und geeignete Röhrenleitungen wird die Soole oben auf die Dornenwand gefördert und tropft über dieselbe nieder, wobei besonders bei trockenem, warmem Winde eine grosse Menge Wasser verdunstet, so dass die Soole viel concentrirter unten ankommt, in hölzernen Kasten (Reservoirs) aufgefangen und, wenn nöthig, in derselben Weise noch einmal gradirt wird. Ist die Soole gegen 20 löthig, so wird sie als *siedewürdig* in grossen, eisernen Pfannen von 15 M. Länge, 5 M. Breite und 0·6 M. Tiefe eingedampft. Hierbei scheidet sich dann von einem gewissen Punkte an, in dem Maasse als das Wasser verdampft, Kochsalz meist in trichterförmigen Krystallen aus. Das ausgeschiedene Kochsalz sammelt sich am Boden der Pfanne an und wird mit hölzernen Schaufeln in Körbe gefüllt und getrocknet.

Beim Verdunsten des Wassers in den Gradirwerken scheidet sich eine steinartige Masse aus, die die Dornen überzieht, unter dem Namen *Dornstein* bekannt ist und vorzugsweise aus Gips besteht. Auch auf dem Boden der Siedepfannen setzt sich ein fester Stein ab, *Pfannenstein,* der zermahlen als Düngmittel dient, Die Flüssigkeit (*Mutterlauge*), welche nach der Ausscheidung des Kochsalzes in den Pfannen zurückbleibt, ist eine concentrirte

Lösung verschiedener Salze und wird bisweilen zur Gewinnung einiger derselben an chemische Fabriken abgegeben.

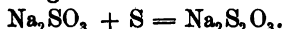
Auch aus dem Meerwasser, dessen Kochsalzgehalt gegen 3 pCt. beträgt, wird besonders an den Küsten des Mittelmeeres das Kochsalz gewonnen. In den Sommermonaten wird durch Schleusen Meerwasser in ausgegrabene flache Bassins gelassen und dort durch Sonnenwärme und Luftzug verdunstet, wobei sich das Kochsalz in grossen Krystallen ausscheidet. Die restirende Mutterlauge wird zur Darstellung von Brom benutzt.

Das Kochsalz krystallisirt in Würfeln, hat einen salzigen Geschmack, wird in sehr feuchter Luft durch Anziehung von Wasser nass und löst sich in warmem und kaltem Wasser fast in gleicher Menge (S. 65). Beim Erhitzen knistert es und zerstäubt in ein feines Pulver; dieses rührt daher, dass es beim Krystallisiren kleine Mengen Wasser mechanisch eingeschlossen hat, welches beim Erhitzen dampfförmig wird und das feste Salz zersprengt. Das V. G. des Kochsalzes ist 2·1.

Das Kochsalz wird ausser zum Würzen der Speisen (ein Mensch geniesst jährlich gegen 8 Kgrm. Kochsalz) und des Viehfutters, zum Einsalzen der Fische und des Fleisches, als Düngmittel, bei vielen hüttenmännischen Processen und zur Darstellung anderer Natron- und Chlorverbindungen angewandt. Es werden jährlich in Europa über 100 Mill., in Deutschland gegen 10 Mill. Ctr. Kochsalz gewonnen.

Schwefligsaures Natron, *Natriumsulfit* $Na_2SO_3 + 7\ H_2O$ bildet klare, farblose Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagirt alkalisch. Man erhält das Salz durch Sättigen einer erwärmten Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure und Zugeben einer gleichen Menge des angewandten kohlensauren Natrons.

Unterschwefligsaures Natron $Na_2S_2O_3$ erhält man durch Kochen einer Auflösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefel:



$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Beim Abkühlen oder Verdunsten der Lösung scheiden sich klare, durchsichtige, monoclinische Krystalle aus, welche 5 H_2O enthalten. Dasjenige Wasser, welches einige Salze beim Krystallisiren aus ihrer Lösung in Wasser aufnehmen, nennt man *Krystallwasser*. Das Salz ist in Wasser leicht löslich ($^{69}/_{100}$) bei 20° und schmeckt bitter.

Die Krystalle schmelzen bei 48°. Füllt man ein weites Reagirglas zur Hälfte mit dem Salz und schmilzt dasselbe (am besten durch Eintauchen in heisses Wasser) unter mässigem Erwärmen vollständig, so bleibt das Salz nach dem Erkalten noch tagelang flüssig. Wirft man dann ein Stückchen festes Salz hinein, so bilden sich rasch von dem Stückchen aus Krystalle, welche mit grosser Schnelligkeit wachsen, bis die Flüssigkeit erstarrt ist. Dabei findet eine beträchtliche Temperaturerhöhung statt, weil durch das Erstarren die zum Schmelzen verwandte Wärme frei wird: ein schönes Beispiel für das Freiwerden der latenten Wärme. Das unterschwefligsaure Natron wird in der Photographie angewandt zum Fixiren der Bilder, da es das Chlor-, Jod- und Bromsilber auflöst.

Schwefelsaures Natron, *Natriumsulfat* Na_2SO_4 findet sich in der Natur in manchen Salzsoolen und Mineralwässern (Marienbad, Karlsbad). Es wird vorzugsweise bei der Darstellung der Soda aus Kochsalz als Zwischenprodukt gewonnen. Es löst sich in Wasser leicht auf ($^{20}/_{100}$) und krystallisirt aus der Auflösung in monoclinen Prismen als $Na_2SO_4 + 10 H_2O$, welches unter dem Namen *Glaubersalz* in der Medicin verwandt wird. Es schmeckt kühlend bitter und zerfällt bei längerem Liegen an der Luft zu einem trockenen Pulver unter Verlust des Krystallwassers.

Da die Löslichkeit des Glaubersalzes bis zur Temperatur von 33° zunimmt (S. 65), so krystallisirt aus einer bei 25—30° gesättigten Lösung beim Abkühlen auf die gewöhnliche Temperatur die entsprechende Menge Salz heraus. Unter besonders günstigen Umständen lässt sich aber eine solche Lösung abkühlen, ohne dass eine Krystallausscheidung stattfindet, man hat also dann eine Auflösung, welche mehr Salz aufgelöst hält als unter normalen Verhältnissen. Am sichersten erhält man eine solche *übersättigte* Lösung, wenn man eine bei ungefähr 25° gesättigte Lösung in ein vorher mit Wasser ausgespültes Kochfläschchen filtrirt, dieses mit Baumwolle verstopft und zum Erkalten stehen lässt. Beim Hineinwerfen einiger Stückchen festen Glaubersalzes geht die Krystallisation in Form büschelförmig gruppirter Nadeln sofort vor sich. Lässt man die Lösung offen stehen, so fällt Staub hinein, der schon durch eine Spur schwefelsauren Natrons, welches er stets enthält, die Ausscheidung des Salzes bewirkt.

Kohlensaures Natron, *Soda*, Na_2CO_3 findet sich in den sog. Natronseen in Aegypten, wittert hier und da aus dem Boden beim Eintrocknen von Sümpfen, z. B. in Ungarn in der Debrecziner Heide. Früher gewann man das kohlensaure Natron durch Verbrennen der Strand- und Seegewächse. Die Asche derselben kam unter dem Namen *Barilla* aus Spanien, *Varec* aus der Normandie, *Kelp* aus Schottland und Irland.

Die Soda krystallisirt in grossen, klaren, monoclinen Prismen, welche die Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 10 H_2O$ haben. Sie löst sich leicht in Wasser ($^{20}/_{100}$), schmeckt und reagirt stark alkalisch. Lässt man einen ganz klaren Krystall offen liegen, so wird derselbe an der Oberfläche zunächst matt und zerfällt in ein weisses Pulver, indem das Krystallwasser verdunstet, die Soda ist deshalb ein *verwitterndes* Salz. Legt man etwas Pottasche in ein Schälchen, so wird dieselbe nach wenigen Tagen feucht und zieht so viel Wasser aus der Luft an, dass sie namentlich in sehr feuchten Räumen zu einer Flüssigkeit wird: sie ist ein *zerfliessliches* Salz. Kupfervitriol, Alaun und andere wasserhaltige Salze verändern sich nicht in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, sie sind *luftbeständige* Salze.

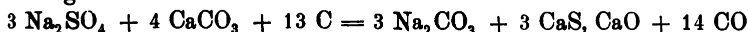
Bei weitem die meiste Soda wird fabrikmässig aus Kochsalz dargestellt, nach einem Verfahren, welches 1793 *Leblanc* veröffentlichte und seit jener Zeit mit unwesentlichen Abänderungen gehandhabt wird. Um aus Kochsalz Soda herzustellen, ist es zunächst nöthig, dasselbe in schwefelsaures Natron

zu verwandeln. Dieses geschieht durch Uebergiessen von Kochsalz mit der nöthigen Menge Schwefelsäure und Glühen der erhaltenen Masse:



$$2\ NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\ HCl,$$

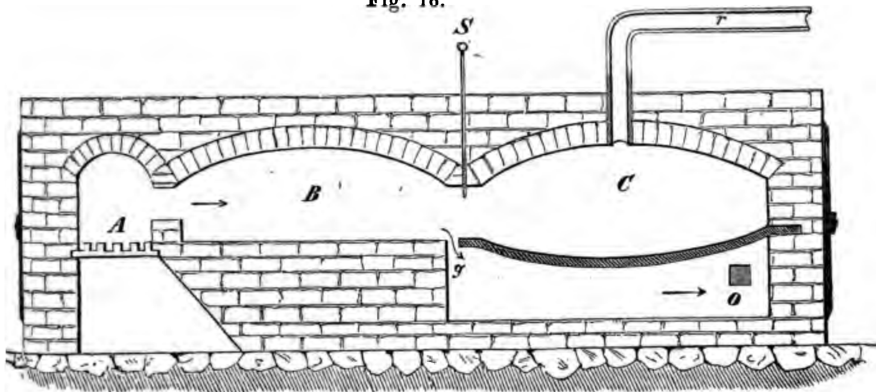
wobei unter Entweichen von Salzsäure schwefelsaures Natron zurückbleibt. Das schwefelsaure Natron wird mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Kalk und dem halben Gewicht Kohlenpulver vermischt geglüht, wobei unter Schmelzen der Masse kohlensaures Natron und sog. basisches Schwefelcalcium entsteht. Diesen Process drückt man gewöhnlich durch folgende Gleichung aus:



$$3\ Na_2SO_4 + 4\ CaCO_3 + 13\ C = 3\ Na_2CO_3 + 3\ CaS, CaO + 14\ CO$$

Der erste Theil dieses Processes, die Umwandlung von Kochsalz in schwefelsaures Natron (Sulfat), geschieht in Flammöfen, welche aus zwei Abtheilungen bestehen; Fig. 16 zeigt in schematischen Umrissen einen

Fig. 16.



solchen Ofen im Durchschnitt. Unter *Flammöfen* versteht man solche Oefen, bei welchen das Brennmaterial auf einem besondern Rost verbrennt und die zu erhitzenden Gegenstände nur mit der Flamme, aber nicht mit dem Brennmaterial selbst in Berührung kommen. In der Figur ist A die Feuerung, von welcher die Flamme von brennendem Holz oder Steinkohlen in den Raum B, den *Heerd* oder Calcinirraum schlägt. C ist eine Pfanne, entweder von Blei in Sand eingelegt oder von Gusseisen. Der Heerd B wie das ganze Mauerwerk besteht aus feuerfesten Steinen. Die Producte der Verbrennung gehen aus B durch einen Kanal g unter die Pfanne C und entweichen durch eine Oeffnung o in einen Schornstein. Die Räume B und C sind durch einen Schieber S von einander getrennt. Durch eine Thür wird die Pfanne C mit Kochsalz beschickt und die nöthige Menge Schwefelsäure (Kammersäure) zugesetzt. Sogleich entwickelt sich Salzsäure, welche durch das Rohr r in Condensationsgefässe entweicht. Das zurückbleibende schwefelsaure Natron wird zu einer festen Masse, welche auf den Heerd B geschoben wird, nachdem der Schieber S aufgezogen. In B wird das schwefelsaure Natron durchgeglüht und dadurch der letzte Rest der noch vor-

handenen Salzsäure ausgetrieben, welche mit den Producten der Verbrennung entweicht und mit diesen durch eine besondere Reihe von Condensationsgefässen geleitet wird. Die Condensationsgefässe sind nach Art der Wulf'schen Flasche (S. 55) construirte, grosse Thongefässe, welche halb mit Wasser gefüllt sind. Das Rohr, durch welches das Gas eintritt, mündet eben oberhalb des Wassers, so dass die Absorption nur an der Oberfläche geschieht. Dadurch wird vermieden, dass die Flüssigkeit zurücksteigen kann, auch würde sonst, bei der grossen Anzahl solcher Gefässe, welche hintereinander aufgestellt sind, der Druck ein zu grosser werden.

Um das schwefelsaure Natron in Soda zu verwandeln, wird es pulverisirt und mit Kalk und Kohle vermischt in einem Flammofen geglüht, das Gemenge schmilzt, und es geht der oben angegebene Process vor sich. Ist die Umwandlung geschehen, so zieht man die noch flüssige rohe Soda aus dem Ofen und lässt sie in grossen eisernen Kasten erkalten. Sie bildet eine grauschwarze, poröse, harte Masse, aus welcher die reine Soda ausgelaugt wird. Es ist bei diesem Auslaugen die doppelte Aufgabe zu lösen: eine concentrirte, warme Lösung zu erhalten und die Masse völlig zu erschöpfen. Dieses wird dadurch erreicht, dass die Masse mit „vielen Wässern" ausgezogen wird. Der Auslaugeapparat besteht aus eisernen Kästen, welche terrassenförmig übereinandergestellt sind und in denen kleinere Kästen mit siebförmig durchlöchertem Boden hängen, welche die rohe Soda enthalten. Das Wasser fliesst auf die Soda des obersten Kastens, laugt dieselbe aus und fliesst bei fortwährend zufliessendem Wasser durch ein Rohr auf die Soda des nächsten tiefer stehenden Kastens und so weiter fort, bis es aus dem unteren Kasten gesättigt abläuft. Der obere Kasten wird von der ausgelaugten Soda befreit, das Sieb des nächst tieferen Kastens in den obersten Kasten gehängt und so rücken alle Siebe um eine Stufe höher, während in den untersten Kasten ein mit frischer Soda gefülltes Sieb gehängt wird. Durch einströmenden Wasserdampf wird die Flüssigkeit in den grösseren Kästen auf eine Temperatur von 50° erwärmt. Die unten abfliessende, gesättigte Sodalösung wird in napfförmige Gefässe gebracht, in welchen sie beim Erkalten *krystallisirte Soda* liefert. Die Mutterlauge wird nebst einem grossen Theil der ursprünglichen Sodalösung in grossen Pfannen unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft und die feste Salzmasse durch stärkeres Erhitzen von allem Wasser befreit und als entwässerte oder *calcinirte Soda* in den Handel gebracht. Zum Theil benutzt man auch die von der krystallisirten Soda rückständige Mutterlauge zur Darstellung von Aetznatron.

In neuerer Zeit stellt man Soda direct aus Kochsalz dar, indem man dieses mit kohlensaurem Ammon zersetzt, es bildet sich als Nebenprodukt Salmiak, aus welchem mit Hülfe von kohlensaurem Kalk wieder kohlensaures Ammon gewonnen wird.

Die Soda wird in chemischen Fabriken in ausserordentlich grosser Menge dargestellt. Ihre Hauptanwendung findet sie zur Wäsche, Glasfabrikation, Darstellung von Seife u. s. w.

Doppelt kohlensaures Natron, *Natriumbicarbonat* $NaHCO_3$ findet sich in einigen Mineralwässern (Ems, Vichy) und wird aus der Soda dargestellt, indem man dieselbe in halb verwittertem Zustande in Räume legt, in welche Kohlensäure geleitet wird. Es ist in Wasser etwas schwerer ($^{11}/_{100}$) löslich als Soda, beim Kochen der Lösung entweicht die Hälfte der Kohlensäure. Es schmeckt und reagirt schwach alkalisch und wird zur Darstellung des Sodawassers, Brausepulvers, (5 Gwth. doppeltkohlensaures Natron, 4 Weinsteinsäure und 9 Zucker), sowie in der Medicin angewandt.

Salpetersaures Natron $NaNO_3$ findet sich in einem unerschöpflichen Lager in Peru, wird dort bergmännisch gewonnen, durch Umkrystallisiren gereinigt und kommt unter dem Namen *Chilisalpeter* oder kubischer Salpeter in den Handel. Es krystallisirt in Rhomboedern, stimmt in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem salpetersauren Kali überein, löst sich bei 20° zu $^{87}/_{100}$, bei 117° zu $^{216}/_{100}$ in Wasser und wird vorzugsweise als Düngmittel, auch zur Darstellung der Salpetersäure und des Kalisalpeters verwandt, indem es sich mit kohlensaurem Kali oder Chlorkalium in warmer Lösung wechselseitig zersetzt.

Phosphorsaures Natron, *Natriumphosphat* $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$. Dieses Salz wird durch Sättigen der aus den Knochen erhaltenen Phosphorsäure mit Soda dargestellt. Es bildet grosse, klare, monocline Krystalle, welche sehr leicht verwittern, in kaltem Wasser wenig löslich sind ($^{8}/_{100}$) und alkalisch reagiren. Beim Erhitzen der Krystalle schmelzen dieselben, es entweicht alles Wasser, dass Salz verwandelt sich schliesslich in pyrophosphorsaures Natron.

Setzt man zur Lösung des vorigen Salzes Aetznatron, so erhält man ebenfalls klare Krystalle von der Zusammensetzung $Na_3PO_4 + 12\,H_2O$, welche sich in Wasser leicht lösen und alkalisch reagiren.

Fügt man zur Auflösung des ersten Salzes Phosphorsäure, so erhält man ein Salz $NaH_2PO_4 + H_2O$, welches sauer reagirt.

Sehen wir vom Krystallwasser ab, so haben wir in den eben genannten Salzen Phosphorsäure, in welcher der Wasserstoff theilweise oder ganz durch Natrium ersetzt ist:



$$\left.\begin{matrix}PO\\HHH\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \overset{\text{I.}}{\left.\begin{matrix}PO\\NaHH\end{matrix}\right\}O_3} \qquad \overset{\text{II.}}{\left.\begin{matrix}PO\\NaNaH\end{matrix}\right\}O_3} \qquad \overset{\text{III.}}{\left.\begin{matrix}PO\\NaNaNa\end{matrix}\right\}O_3}$$

Wenn man das Salz $Na_3PO_4 + 12\,H_2O$ glüht, so verliert es das Krystallwasser, durch Auflösen des wasserfreien Salzes erhält man aber wieder dieselbe Verbindung mit $12\,H_2O$, welche auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit dem angewandten Salze übereinstimmt.

Glüht man das Salz $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$, so entweicht das Wasser, aber aus der Auflösung krystallisirt nicht die ursprüngliche Verbindung, sondern ein Salz $Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$, welches neben anderer Krystallform und Zusammensetzung auch ganz andere chemische Eigenschaften besitzt. Während das Salz z. B. vor dem Glühen mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben

Niederschlag gab, gibt es jetzt damit einen weissen. Die darin enthaltene Phosphorsäure hat ihre chemischen Eigenschaften vollständig durch das Glühen verändert, man nennt dieses Salz *pyrophosphorsaures* oder b*phosphorsaures Natron,* zur Unterscheidung von den oben angeführten Salzen, welche man c phosphorsaures Natron nennt.

Glüht man endlich das Salz $NaH_2PO_4 + H_2O$, löst den Rückstand in Wasser, so erhält man nicht die ursprüngliche Verbindung, sondern ein Salz $NaPO_3 + 2\ H_2O$, welches in anderer Form als die obigen Salze krystallisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag gibt. Es ist das Natronsalz einer dritten Modification der Phosphorsäure: *metaphosphorsaures* oder a *phosphorsaures Natron.* Am zweckmässigsten stellt man diese Verbindung durch Glühen des phosphorsauren Natron-Ammons $Na, NH_4, H, PO_4 + 4\ H_2O$ dar, wobei Wasser und Ammoniak entweichen.

Die starken Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure (auch wohl Mineralsäuren genannt) bringen eine Eiweisslösung zum Gerinnen (Coaguliren). Dieses thut die c und b Phosphorsäure nicht, wohl aber die a Phosphorsäure. Setzt man zu einer Auflösung des a, b und c phosphorsauren Natrons zunächst etwas Essigsäure, welche für sich Eiweiss nicht coagulirt, um die Phosphorsäure frei zu machen, und dann etwas mit Wasser verdünntes und filtrirtes Eiweiss, so entsteht nur in der Lösung des a phosphorsauren Natrons ein Gerinnen. Durch ihr Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd und Eiweisslösung lassen sich also die 3 Phosphorsäuren sowohl im freien Zustande als auch in ihren Verbindungen unterscheiden. (Vgl. S. 40).

Borsaures Natron, *Borax, Natriumborat,* $Na_2B_4O_7 + 10\ H_2O$. Ueber das Vorkommen ist das Nöthige bei der Borsäure (S. 42) erwähnt. Der Borax krystallisirt in grossen, klaren, monoclinen Krystallen, ist in Wasser löslich ($^{14}/_{100}$ bei 0^0 und $^{55}/_{100}$ bei 100^0), schmeckt und reagirt alkalisch und schmilzt beim Erhitzen unter starkem Aufblähen zu einem klaren Glase. Dieses löst viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auf. Die an einem Platindraht, welcher zu einem Oehr umgebogen ist, erhaltene klare Perle kann als Mittel zur Erkennung gewisser Metalle dienen. Eine solche *Boraxperle* wird durch eine Spur Mangansalz violett, durch Kobaltsalz blau, durch Kupfer- und Chromoxydsalz grün gefärbt. Der Borax dient als Löthmittel, zur Darstellung von Emaillen und Glasuren, besonders aber in der Porcellan- und Glasmalerei als Flussmittel.

Die Natronsalze sind daran kenntlich, dass sie die Flamme eines Bunsen'schen Brenners oder eine Weingeistflamme intensiv gelb färben.

Drei dem Kalium und Natrium sehr ähnliche Metalle sind das *Lithium, Cäsium* und *Rubidium*, von denen das erste von *Arfvedson* 1817, die beiden andern von *Bunsen* und *Kirchhof* 1860 entdeckt wurden. Alle drei sind dadurch ausgezeichnet, dass ihre Salze der Flamme eine charakteristische Färbung ertheilen, namentlich färben die Lithiumverbindungen die Flamme purpurroth. Verbindungen der 3 Metalle finden sich in sehr kleinen Mengen in vielen Soolquellen, Mineralwässern, Pflanzenaschen und einigen Mineralien, stets von Kali- und Natronsalzen begleitet.

Ammonium. $NH_4 = 18$.

Das Ammonium ist ein zusammengesetztes Radikal, welches in seinem chemischen Verhalten dem Kalium und Natrium sehr nahe steht, bis jetzt aber im freien Zustande noch nicht hat dargestellt werden können. Unter den Verbindungen desselben findet sich namentlich Salmiak und schwefelsaures Ammon an Vulkanen und bei Steinkohlenbränden in kleiner Menge. Die metallähnliche Natur des Ammoniums geht daraus hervor, dass es das Kalium und Natrium in ihren Verbindungen nachahmt und sich mit Quecksilber zu einem Amalgam verbindet. Dieses Amalgam erhält man am leichtesten, indem man Quecksilber mit wenig Natrium in einem engen Reagircylinder erwärmt, wobei sich beide unter Feuererscheinung zu einem festen, krystallinischen Körper verbinden, welcher, nach dem Erkalten in eine gesättigte Lösung von Salmiak geworfen, stark aufschwillt. Hierbei bildet sich aus dem Natriumamalgam und Chlorammonium, Chlornatrium und Quecksilberammonium:



$$HgNa + NH_4Cl = HgNH_4 + NaCl.$$

Letztere Verbindung zerfällt sehr rasch in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Wenn man Ammoniumverbindungen mit starken Basen (Kali oder Kalk) vermischt erhitzt, so entweicht ein gasförmiger Körper:

Ammoniak NH_3. Dieses wird durch Erhitzen von Salmiak mit gebranntem Kalk dargestellt:



$$2\,NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Dasselbe ist ein farbloses, stark riechendes Gas, welches bei einem Druck von 5 Atmosphären sich in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Es hat das V. G 0·59 und zerfällt durch zahlreiche elektrische Funken in ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff, wobei sich das Volumen des Gases verdoppelt. Das Ammoniak wird sehr stark vom Wasser absorbirt, weshalb das Gas über Quecksilber aufgefangen werden muss. Bei 0^0 nimmt 1 Vol. Wasser 1050, bei $+ 15^0$ 727 Vol. Ammoniak auf. Diese Auflösung besitzt den Geruch des Gases, reagirt stark alkalisch und verliert beim Sieden den ganzen Ammoniakgehalt. Dieselbe ist unter dem Namen *Salmiakspiritus, Salmiakgeist* bekannt und dient zur Darstellung der Ammonsalze und manchen andern Zwecken.

Die Lösung des Ammoniaks in Wasser ist anzusehen als eine Auflösung von Ammoniumoxyd, indem das Ammoniak sich mit Wasser verbindet:



$$2\,HN_3 + H_2O = (NH_4)_2O \text{ oder } NH_3 + H_2O = NH_4HO = NH_5O.$$

Das *Ammoniumoxyd,* kürzer *Ammon,* bildet mit Säuren Salze, welche man gewöhnlich Ammoniaksalze, besser aber *Ammonsalze* nennt.

Schwefelammonium $(NH_4)_2S$ erhält man in Wasser gelöst, wenn man 3 Vol. Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann noch 2 Vol. Ammoniak zufügt. Die Lösung ist farblos, wird an der Luft gelb,

indem sie sich theilweise zersetzt und der sich ausscheidende Schwefel in der Flüssigkeit löst. Sie dient in der analytischen Chemie zur Unterscheidung und Trennung der Metalle.

Chlorammonium, *Salmiak,* NH_4Cl entsteht beim Zusammentreten von trockenem Ammoniak und Chlorwasserstoff als weisse, flockige Masse. Früher kam der Salmiak aus Aegypten, wo er durch Sublimation aus dem Russ erhalten wurde, welcher sich beim Verbrennen des getrockneten Kameelmistes in den Schornsteinen absetzt. Jetzt wird derselbe aus dem Gaswasser dargestellt, welches in den Gasanstalten bei der trockenen Destillation der Steinkohle in grosser Menge erhalten wird. Dieses Wasser wird mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft und der so erhaltene rohe Salmiak durch Sublimation gereinigt; meistens wird das Wasser mit Aetzkalk gekocht und das dabei überdestillirende Ammoniak in Salzsäure oder Schwefelsäure geleitet.

Der Salmiak krystallisirt in regulären Oktaedern, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen; er setzt sich an kalten Gegenständen beim Sublimiren in Form einer festen strahligen Masse ab, schmeckt scharf salzig, löst sich in Wasser leicht ($^{37}/_{100}$) unter starker Abkühlung. In der Färberei, zur Darstellung andrer Ammonsalze, beim Löthen und in der Medicin findet er Verwendung.

Schwefelsaures Ammon $(NH_4)_2SO_4$ wird durch Neutralisiren von Schwefelsäure mit Ammoniak erhalten. In grossen Mengen wird es aus den Gaswässern dargestellt. Es ist ein weisses, dem schwefelsauren Kali ähnliches Salz, welches zur Alaunfabrikation verwandt wird.

Salpetersaures Ammon, *Ammoniumnitrat* NH_4NO_3 wird durch Sättigen von Salpetersäure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon beim Eindampfen als durchsichtige, dem Salpeter ähnliche Krystalle erhalten, welche beim Erhitzen schmelzen, in Stickstoffoxydul und Wasser zerfallen und sich in Wasser sehr leicht lösen ($^{185}/_{100}$ bei 20°). Beim Vermischen von ungefähr gleichen Theilen des feingepulverten Salzes und Wasser sinkt die Temperatur auf nahezu — 16°; Wasser in einem Reagensglas, mit dem die Mischung umgerührt wird, gefriert sehr rasch.

Kohlensaures Ammon $(NH_4)_2CO_3$. Bei der trocknen Destillation von Thierstoffen erhält man es als eine braune Masse, *Hirschhornsalz,* im reinen Zustande durch Sublimation von Salmiak mit dem doppelten Gewicht gepulverter Kreide. Es bildet dann eine weisse Salzmasse, welche nach Ammoniak riecht, sich in Wasser leicht löst und in der Chemie als Reagens benutzt wird. Das Hirschhornsalz wird, wie auch das reine Salz, zum Auflockern gewisser Backwaaren gebraucht.

Phosphorsaures Natron-Ammon $NaNH_4HPO_4 + 4\,H_2O$, *Phosphorsalz.* Es krystallisirt aus gefaultem Menschenharn beim Abdampfen in grossen, klaren Krystallen, die etwas nach Ammoniak schmecken und an der Luft verwittern. Es wird dargestellt, indem man 6·6 Th. kryst. phosphor-

ures Natron mit 1 Th. Salmiak in 2 Th. Wasser unter Erwärmen löst; beim rkalten krystallisirt das Salz aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus armer Lösung wird es rein erhalten. Beim Erhitzen des Salzes entweicht Vasser und Ammoniak, es bleibt metaphosphorsaures Natron als klares las zurück. Es dient als Löthrohrreagens wie geschmolzener Borax vergl. S. 78).

Man erkennt die Ammonsalze daran, dass sie, mit Kali gekocht, Ammoniak entwickeln, welches darüber gehaltenes rothes Lackmuspapier bläut der durch den Geruch sich zu erkennen giebt.

Barium. $\overset{II}{Ba} = 137$.

Vork. Findet sich in der Natur als schwefelsaurer *Baryt, Schwerspath* $BaSO_4$ und kohlensaurer Baryt, *Witherit* $BaCO_3$.

Darst. und Eigensch. Das Barium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbarium als ein silberweisses, dehnbares Metall erhalten, welches sich an der Luft und in Wasser schnell oxydirt. Das V. G. des Bariums liegt zwischen 4 und 5.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet das Barium 2 Verbindungen:

Bariumoxyd, *Baryterde* BaO ist eine weisse Masse, welche Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht und durch Glühen von salpetersaurem Baryt erhalten wird. Mit Wasser vereinigt es sich unter Erwärmung zu *Baryterdehydrat* (Bariumhydroxyd) BaH_2O_2. Diese Verbindung, *Aetzbaryt* genannt, stellt man aus Schwefelbarium dar, indem man die heisse Lösung desselben mit Kupferoxyd versetzt. Aus der vom gebildeten Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung krystallisirt es mit 8 H_2O in farblosen Tafeln, welche aus der Luft Kohlensäure anziehen. Die Auflösung in Wasser, *Barytwasser,* trübt sich an der Luft durch aufgenommene Kohlensäure.

Bariumsuperoxyd BaO_2 wird als grauweisses Pulver durch gelindes Erhitzen von Baryt in Sauerstoff erhalten, welches durch Glühen in Baryt und Sauerstoff zerfällt.

Schüttet man Bariumsuperoxyd in kleinen Portionen in kaltgehaltene, verdünnte Salzsäure, so entsteht eine Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, welche man *Wasserstoffsuperoxyd* H_2O_2 nennt:



$$BaO_2 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man in einen Brei von Bariumsuperoxyd mit Wasser Kohlensäure leitet. In kleiner Menge bildet sich dasselbe auch bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft und bei der Elektrolyse von kaltem Wasser.

Das Wasserstoffsuperoxyd bildet im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit vom V. G. 1·4. Es ist selbst in verdünnter Lösung sehr leicht zersetzbar,

wirkt stark oxydirend und bleichend. Merkwürdig ist das Verhalten desselben gegen Silbersuperoxyd und übermangansaures Kali: ersteres wird durch dasselbe zu Silber, letzteres zu Manganoxydul, reducirt. Das übermangansaure Kali ist ein empfindliches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd; eine verdünnte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd sofort entfärbt. Schüttelt man die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Aether und einem Tropfen der Lösung von saurem chromsaurem Kali, so wird der Aether blau gefärbt.

Schwefelbarium BaS. Diese Verbindung erhält man durch Glühen eines innigen Gemenges von 8 Th. feingepulvertem schwefelsaurem Baryt mit 1 Th. Kohlenpulver und 2 Th. Mehl in einem gut verschlossenen Tiegel. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgekocht, wobei sich die gelbe Substanz in Barythydrat und eine Verbindung von Schwefelbarium mit Schwefelwasserstoff verwandelt:



$$2\,BaS + 2\,H_2O = BaH_2O_2 + H_2SBaS.$$

Die so erhaltene Auflösung dient zur Darstellung andrer löslicher Barytverbindungen, wie des Chlorbariums, des salpetersauren Baryts, indem man dieselbe mit der entsprechenden Säure übergiesst.

Chlorbarium $BaCl_2 + 2\,H_2O$ wird entweder aus Schwefelbarium oder leichter aus kohlensaurem Baryt (Witherit) und Salzsäure dargestellt. Man übergiesst das grobgepulverte Mineral unter Erwärmen mit dem sechsfachen Gewicht Wasser und setzt solange nach und nach Salzsäure zu, bis fast alles Mineral gelöst ist, filtrirt, dampft etwas ein, worauf beim Abkühlen das Chlorbarium in farblosen, klaren Krystallschuppen sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren des erhaltenen Salzes aus heissem Wasser erhält man das Salz rein. Es schmeckt scharf salzig, löst sich leicht in Wasser ($^{35}/_{100}$) und ist das gewöhnliche Reagens auf Schwefelsäure. Es färbt die Flamme grün.

Schwefelsaurer Baryt, *Schwerspath* $BaSO_4$ ist ein häufig vorkommendes Mineral, welches in rhombischen Tafeln und Säulen krystallisirt, auch in dichten, derben Massen vorkommt. Er hat das V. G. 4·5, wird bergmännisch gewonnen und fein gemahlen als Anstrichfarbe und zum Versatz von Bleiweiss, sowie als Zusatz zu der Papiermasse gebraucht. Man erhält diese Verbindung als weisses, schweres, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver durch Vermischen verdünnter Lösungen von Chlorbarium und Schwefelsäure (Permanentweiss).

Kohlensaurer Baryt, *Bariumcarbonat* $BaCO_3$ findet sich in der Natur unter dem Namen *Witherit* und wird als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten, wenn man eine Auflösung von Chlorbarium mit kohlensaurem Natron oder Ammon versetzt.

Salpetersaurer Baryt, *Bariumnitrat* BaN_2O_6 wird aus kohlensaurem Baryt oder Schwefelbarium und verdünnter Salpetersäure erhalten. Er ist in Wasser etwas schwer ($^{9}/_{100}$ bei 20°) löslich und krystallsirt aus einer warmen Auflösung beim Erkalten in regulären Oktaedern.

Die Barytsalze sind giftig und werden zur Vertilgung der Ratten und Mäuse benutzt. Sie werden aus ihren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak gefällt, dagegen fällen Schwefelsäure und schwefelsaure Salze selbst aus den verdünntesten Lösungen weissen schwefelsauren Baryt, welcher in allen Säuren unlöslich ist.

Die Baryterde wurde 1774 von *Scheele* als eigenthümliche Erde erkannt; das Barium 1808 von *Davy* zuerst dargestellt. Den Namen Baryt = Schwererde hat es von βαρυς schwer.

Strontium. $\overset{II}{Sr} = 87 \cdot 5$.

Vork. Dasselbe findet sich weniger häufig als Barium, es kommt als schwefelsaure Strontianerde, *Cölestin* $SrSO_4$ und als kohlensaure Strontianerde, *Strontianit* $SrCO_3$, in der Natur vor.

Strontium wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorstrontiums als gelbliches Metall vom V. G. 2·5 erhalten.

Verbindungen.

Strontiumoxyd, *Strontian* SrO wird durch Glühen des salpetersauren Salzes als weisses, in Wasser etwas lösliches Pulver erhalten. Mit Wasser verbunden bildet es *Strontianerdehydrat* (Strontiumhydroxyd) SrH_2O_2, welches aus der Lösung mit 8 H_2O krystallisirt.

Die Salze der Strontianerde stellt man entweder aus schwefelsaurem oder aus kohlensaurem Strontian gerade wie die entsprechenden Barytverbindungen dar.

Chlorstrontium $SrCl_2 + 6\ H_2O$ wird durch Auflösen von Strontianit in Salzsäure unter Erwärmen dargestellt. Es bildet lange nadelförmige Krystalle, welche an der Luft feucht werden und sich in Wasser leicht lösen ($^{70}/_{100}$ bei 20°). Auch in Alkohol ist es löslich, der dann mit rother Flamme verbrennt.

Salpetersaure Strontianerde, *Strontiumnitrat* SrN_2O_6 erhält man durch Auflösen von Strontianit in erwärmter Salpetersäure. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich grosse, klare, monocline Krystalle mit 5 H_2O aus, welche beim Erwärmen das Wasser verlieren. Das Salz wird in der Feuerwerkerei zu Rothfeuer gebraucht.

Kohlensaure Strontianerde $SrCO_3$ kommt in der Natur als Strontianit vor und wird künstlich durch Fällen eines löslichen Strontiansalzes mit kohlensaurem Natron als weisses, unlösliches Pulver erhalten.

Die Strontiansalze sind ausgezeichnet durch die rothe Färbung, welche sie der Flamme ertheilen. Aus ihren Auflösungen fällt Schwefelsäure unlösliche schwefelsaure Strontianerde, ein Niederschlag, der sich in sehr verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit bildet.

Die Strontianerde wurde 1790 durch *Crawford* erkannt.

Calcium. $\overset{II}{Ca} = 40$.

Vork. In seinen Verbindungen ist das Calcium eines der verbreitetsten Elemente. Es findet sich im Mineralreich vorzugsweise als kohlensaurer, schwefelsaurer, phosphorsaurer und kieselsaurer Kalk, im Thierreich bildet der kohlensaure Kalk die Gehäuse der Mollusken, der phosphorsaure Kalk die Knochen der Wirbelthiere.

Darst. und Eigensch. Das Calcium wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums erhalten. Es ist ein weisses, leicht oxydirbares Metall vom V. G. 1·58, welches das Wasser zersetzt.

Verbindungen.

Calciumoxyd, *Kalkerde, Kalk* CaO wird erhalten durch starkes Glühen des kohlensauren Kalkes, wobei die Kohlensäure entweicht. Die Kalkerde ist eine weisse, erdige, unschmelzbare Masse, von stark alkalischem Geschmack. Beim Liegen an der Luft zieht sie Wasser und Kohlensäure an und zerfällt zu einem losen, lockeren Pulver. Mit Wasser verbindet sich der Kalk unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung und bildet *Kalkerdehydrat* (Calciumhydroxyd) CaH_2O_2. Im Grossen geschieht die Darstellung des Kalks aus kohlensaurem Kalk durch Glühen desselben in Schachtöfen, durch *Brennen des Kalkes.* Die Kalksteine werden in Schachtöfen entweder mit dem Brennmaterial (Holz, Steinkohlen) schichtenweise eingetragen, oder es sind im Umkreise des Ofens drei besondere Feuerungen vorhanden, von welchen die Flamme zu dem Kalkstein in den Ofen tritt. Durch besondere Oeffnungen am unteren Theile des Schachtofens wird der gebrannte Kalk abgezogen, während der Ofen von oben fortwährend mit neuem Kalk beschickt wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des Gewichts vom angewandten Kalkstein. Der gebrannte Kalk wird vorzugsweise zu *Mörtel* verwandt. Man übergiesst denselben mit ungefähr $1/3$ seines Gewichtes Wasser, welches der poröse Kalk begierig einsaugt. Sehr bald tritt eine starke Erwärmung ein, das Wasser verbindet sich mit dem Kalk, dieser berstet und zerfällt zu einem staubigen Pulver, zu *Kalkerdehydrat,* wobei das überschüssig zugesetzte Wasser als Dampf entweicht. Man rührt das Pulver mit noch mehr Wasser zu einem dünnen Brei an, welcher nach kurzer Zeit zu einer steifen Masse erstarrt. Diese Operation nennt man das *Löschen* des Kalkes. Der steife Kalkbrei wird, mit dem 2—5fachen Volumen Sand vermischt, als *Mörtel* angewandt.

Fügt man zu dem Kalkbrei noch mehr Wasser, so erhält man eine milchähnliche Flüssigkeit, *Kalkmilch,* aus welcher sich das weisse Kalkerdehydrat bald zu Boden setzt und das überstehende klare Wasser, *Kalkwasser,* ist eine Auflösung von Kalk in Wasser. Der Kalk löst sich sehr schwer in Wasser: 1 Theil in 700 Th. Wasser. Das Kalkwasser zieht aus der Luft Kohlensäure an, trübt sich von ausgeschiedenem kohlensaurem Kalk und kann deshalb als Erkennungsmittel für Kohlensäure dienen.

Enthält der Kalkstein Kieselsäure, Thonerde oder Magnesia, so löscht er nach dem Brennen entweder gar nicht oder schwer, der Kalk ist *todtgebrannt*. Die Kieselsäure oder die Thonerde bilden bei zu hoher Temperatur mit dem Kalk Verbindungen, welche mit Wasser keinen steifen Brei geben. Enthält der Kalk Magnesia, so löscht er nicht zu einem sich fettig anfühlenden, plastischen, sondern zu einem kurzen, sich körnig anfühlenden Brei. Man unterscheidet in dieser Hinsicht *fetten* und *mageren* Kalk, nur der erstere ist zum Mörtel geeignet. Beim Liegen an der Luft trocknet der Kalkbrei zu einer leicht zerreiblichen Masse, welche unter Aufnahme von Kohlensäure schliesslich alles Wasser verliert, durch Zusatz von Sand erhält man aber eine feste, harte Masse. Das Erhärten des Mörtels beruht auf der allmählichen Bildung von kohlensaurem Kalk, der Sand dient nur dazu, das Schwinden der Masse zu verhindern.

Da sich der gebrannte Kalk nicht lange unverändert aufbewahren lässt, so wird derselbe gleich nach dem Brennen gelöscht, der Kalkbrei in Gruben gebracht (eingesumpft) und in diesen aufbewahrt. Vor dem Zutritt von Kohlensäure ist derselbe geschützt durch das überstehende Kalkwasser, welches sich bald mit einer Haut von kohlensaurem Kalk bedeckt.

Der aus gelöschtem Kalk und Sand bestehende Mörtel, s. g. *Luftmörtel*, kann nicht zu Bauten unter Wasser verwandt werden, da das Wasser den Aetzkalk löst, und der Mörtel nicht erhärtet. Zu solchen Bauten wendet man die *hydraulischen Mörtel* oder *Cemente* an. Man unterscheidet natürlich vorkommende und künstliche Cemente. Zu den ersteren gehören die *Puzzolane* und der *Trass*, beide sind Produkte vulkanischer Thätigkeit, ersterer findet sich bei Puzzuoli, in der Nähe von Neapel, letzterer im Brohlthal bei Andernach. Beide enthalten Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia, werden mit gebranntem Kalk fein gepulvert und mit Wasser angerührt als Mörtel, der unter Wasser erstarrt, angewandt.

Die künstlichen Cemente bereitet man durch Brennen gewisser Kalksteine, welche gegen $^1/_4$ ihres Gewichtes kieselsaure Thonerde enthalten, oder man mengt gepulverten Kalkstein mit Thon in einem Verhältniss, wie beide in den natürlichen Cementen enthalten sind, formt Steine aus dem Gemisch, brennt dieselben und wendet diese gepulvert wie den natürlichen Cement an. Die Erhärtung der Cemente beruht auf einer Verbindung, welche sich zwischen Kalk und Kieselsäure, sowie zwischen Kalk und Thonerde bildet.

Chlorcalcium $CaCl_2$ entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Kalk (Marmor) in Salzsäure und wird bei der Darstellung der Kohlensäure aus den genannten Stoffen als Nebenprodukt erhalten. Beim Abdampfen hinterbleibt die Verbindung als grauweisse bis weisse Masse, welche in höherer Temperatur schmilzt. Dasselbe zieht begierig Wasser aus der Luft an, löst sich sehr leicht in Wasser, aus der Auflösung scheiden sich Krystalle mit $6H_2O$ aus, welche mit Schnee eine der kräftigsten Kältemischungen geben. Das geschmolzene Salz wird zum Trocknen der Gase verwandt.

Fluorcalcium $CaFl_2$ bildet den in den Formen des regulären Systems krystallisirenden *Flussspath*, welcher zu hüttenmännischen Processen und zur Darstellung von Flusssäure benutzt wird.

Kohlensaurer Kalk $CaCO_3$ kommt in der Natur in sehr verschiedener Form vor. Er krystallisirt im hexagonalen System (Rhomboeder) als *Kalkspath*, im rhombischen System als *Arragonit*. Der kohlensaure Kalk ist also dimorph. Krystallinisch bildet derselbe den *Marmor*, welcher entweder weiss, oder mit den mannigfaltigsten Farben und Zeichnungen als Baumaterial und zu Bildhauerarbeiten eine ausgedehnte Verwendung findet. Mit andern Substanzen verunreinigt, bildet der kohlensaure Kalk ferner den gewöhnlichen Kalkstein, die Kreide, den Tropfstein, den Dolomit und andere. Auch im Pflanzen- und Thierreich findet sich derselbe, er bildet den unorganischen Bestandtheil der Muschelschalen, der Korallenstöcke, Perlen, Eierschalen u. s. w. In Auflösung findet er sich in fast allem Quell- und Flusswasser, aus welchen er sich häufig in grosser Menge absetzt und wie bei Karlsbad zur Bildung von Sprudelstein Veranlassung giebt. Der kohlensaure Kalk ist nur in kohlensäurehaltigem Wasser löslich. Leitet man durch Kalkwasser Kohlensäure, so trübt sich dasselbe sehr bald, bei fernerem Einleiten klärt sich die Flüssigkeit wieder, indem sich der kohlensaure Kalk in der überschüssigen Kohlensäure löst.

Schwefelsaurer Kalk kommt in der Natur als *Anhydrit* $CaSO_4$ und als *Gips* $CaSO_4 + 2\,H_2O$ vor, welcher sehr verbreitet ist; als Marienglas findet sich derselbe krystallisirt, als Alabaster körnigkrystallinisch. Der krystallisirte Gips ist ausgezeichnet durch seine Spaltbarkeit. Derselbe verliert bei einer Temperatur über 120° das Krystallwasser und verwandelt sich in einen weissen, trüben, undurchsichtigen, zerreiblichen Körper. Der durch Erhitzen von seinem Krystallwasser befreite, *gebrannte* Gips nimmt, mit Wasser angerührt, dasselbe wieder auf und erstarrt zu einer festen Masse. Hierauf gründet sich die Anwendung des Gipses zum Abformen plastischer Gegenstände. Das Brennen des Gipses geschieht in Oefen, welche höchstens auf 200° erhitzt sind, da der Gips, einer höheren Temperatur ausgesetzt, todtgebrannt ist, d. h. die Eigenschaft verloren hat, mit Wasser zu erstarren. Der gebrannte Gips wird unter rollenden Mühlsteinen zu einem feinen Pulver zermahlen und zu Gipsabgüssen, Gipsformen u. s. w. benutzt. Um ihn von härterer Beschaffenheit zu erhalten, rührt man denselben mit Alaun- oder Boraxlösung an, auch taucht man die fertigen Gipsgegenstände in eine solche Lösung oder bestreicht sie mit einer Auflösung von Stearinsäure in Alkohol, wodurch dieselben ein marmorähnliches Aussehen erlangen.

Der Gips wird zu baulichen Zwecken als *Stuck* zum Ueberziehen von Mauern und Säulen und zu architektonischen Ornamenten verwandt. Dazu wird der Gips mit Leimwasser angerührt, wodurch er langsam, aber zu einer sehr harten Masse erstarrt.

Der Gips löst sich in 400 Th. Wasser und findet sich in fast allem Quell- und Brunnenwasser. Im heissen Wasser ist derselbe weniger leicht löslich, er scheidet sich deshalb beim Kochen des gipshaltigen Wassers aus.

Durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Kalk oder Baryt mit Kohle, so wie von kohlensaurem Strontian oder Kalk mit Schwefel in einem Platintiegel erhält man eine gelbliche Masse, welche hauptsächlich aus den Schwefelverbindungen der betreffenden Metalle besteht. Diese besitzen die merkwürdige Eigenschaft, nach vorheriger Beleuchtung durch Tages- oder Magnesiumlicht im Dunkeln mit verschiedenen Farben nachzuleuchten (phosphoresciren).

Phosphorsaurer Kalk, *Calciumphosphat* kommt als *Apatit* und *Phosphorit* $Ca_3P_2O_8$ vor, welche ausserdem noch kleine Mengen Chlor- und Fluorcalcium enthalten. Derselbe ist ein wesentlicher Bestandtheil der Knochen und findet in der Landwirthschaft als Düngmittel eine ausgedehnte Anwendung.

Chlorkalk ist ein Gemenge von unterchlorigsaurer Kalkerde mit Chlorcalcium (und Kalkerdehydrat) und entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Kalkerdehydrat (vergl. S. 56):



$$2\,CaH_2O_2 + 4\,Cl = CaCl_2O_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Der Chlorkalk wird dargestellt, indem man in Kammern, deren Boden mit Kalkerdehydrat bedeckt ist, Chlor leitet. Derselbe ist ein weisses, zusammenbackendes Pulver, welches einen eigenthümlichen, chlorähnlichen Geruch besitzt und in Wasser theilweise löslich ist. Mit Säuren entwickelt der Chlorkalk Chlor und wird zum Bleichen der Baumwolle, des Leinens und Papiers, zur Zerstörung übeler Gerüche und ansteckender Krankheitsstoffe (Desinfektion) angewandt.

Die löslichen Kalksalze geben mit Schwefelammonium und Ammoniak keinen Niederschlag, mit kohlensauren Alkalien geben sie kohlensauren Kalk, mit oxalsaurem Ammon oxalsauren Kalk. Aus concentrirten Kalklösungen fällt Schwefelsäure Gips, aus verdünnten Lösungen scheidet sich derselbe nur auf Zusatz von Alkohol aus.

Die geringe Menge von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, welche in Wasser gelöst ist, verändert die Eigenschaften desselben in mancher Beziehung wesentlich. Fast alles Quell-, Brunnen- und Flusswasser enthält mehr oder weniger Kalksalze gelöst, welche Salze das Wasser bei einer Berührung mit den verschiedensten Gesteinschichten, namentlich wenn es Kohlensäure enthält, aufnimmt. In einigen Wässern, den sog. Mineral- und Soolquellen, finden sich ausser den Kalksalzen noch Kochsalz, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia und andere. Jenachdem das Wasser viel oder wenig Kalksalze oder auch Magnesiasalze enthält, unterscheidet man *hartes* und *weiches Wasser*. Aus ersterem scheidet sich beim Kochen in Folge der höheren Temperatur Gips und in Folge des Entweichens der Kohlensäure kohlensaurer Kalk aus, welche sich beide am Boden des Kochgefässes als feste, harte Kruste, als *Kesselstein* absetzen. Von den zur Verhütung des Kesselsteins bei Dampfkesseln vorgeschlagenen Mitteln haben sich am besten Soda und Chlorbarium bewährt. Die Soda verwandelt den Gips in kohlensauren Kalk, der sich als körniges Pulver ausscheidet, das

Chlorbarium bildet schwefelsauren Baryt, welcher sich gleichfalls nicht als feste Schicht am Boden absetzt.

Das harte Wasser ist zum Waschen untauglich. Setzt man zu Brunnen-, Fluss-, Regen- und destillirtem Wasser eine kleine Menge geschabter Seife, so entsteht in ersterem ein weisser Niederschlag, die drei letzteren dagegen bleiben fast klar. Der entstehende Niederschlag ist stearinsaurer Kalk, welcher sich aus stearinsaurem Natron (Seife) und schwefel- und kohlensaurem Kalk bildet. Derselbe setzt sich an der weissen Wäsche fest und verschmiert dieselbe. Die Stärke des Niederschlags, welchen Seife in Wasser hervorruft, bietet ein Mittel zur Schätzung des Kalkgehaltes desselben.

Magnesium. $\overset{II}{Mg} = 24$.

Vork. Magnesium kommt in der Natur nur in Verbindungen vor. Als kohlensaure Magnesia bildet dasselbe den *Magnesit* und macht einen Bestandtheil des *Dolomits* aus. Kieselsaure Magnesia bildet den wesentlichsten Bestandtheil vieler Mineralien, wie des Serpentins, Asbestes, Talks, Specksteins und anderer. Schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium finden sich im Meerwasser und einigen Soolquellen.

Darst. Das Metall wird entweder durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von Chlormagnesium und Chlorkalium oder durch Erhitzen von Chlormagnesium-Chlorkalium (Karnallit) mit Natrium unter einer Decke von Chlorkalium und Fluorcalcium erhalten.

Eigensch. Magnesium ist ein silberweisses, glänzendes, dehnbares Metall, welches sich zu Draht und Blech auswalzen lässt. Es hat das V. G. 1·74. Dasselbe schmilzt in der Glühhitze und ist in noch höherer Temperatur flüchtig, es verbrennt an der Luft mit blendendem Glanz, weshalb es zur Beleuchtung in der Photographie u. s. w. angewandt wird. In trockner Luft hält es sich gut, in feuchter Luft läuft es oberflächlich an, es zersetzt das Wasser erst bei der Siedetemperatur.

Verbindungen.

Magnesium bildet mit Sauerstoff nur eine Verbindung:

Magnesia, *Bittererde* oder *Talkerde* MgO. Dieselbe bildet sich durch Verbrennen des Magnesiums und wird erhalten durch Glühen von kohlensaurer Magnesia als weisses, lockeres, höchst feines Pulver, welches keinen Geruch und Geschmack besitzt und unter dem Namen gebrannte Magnesia (Magnesia usta) als Heilmittel angewandt wird.

Aus den Lösungen der Magnesiasalze fällen Kalihydrat oder Ammoniak weisses, gallertartiges *Magnesiahydrat* (Magnesiumhydroxyd) MgH_2O_2, welches beim Glühen Magnesia hinterlässt. Dieselbe löst sich leicht in Säuren und bildet mit denselben krystallisirbare Salze.

Chlormagnesium $MgCl_2$ bildet eine weisse, grossblättrig-krystallinische, leicht schmelzbare Masse. Sie wird erhalten durch Eindampfen einer

Auflösung von kohlensaurer Magnesia in Salzsäure, unter Zusatz von Salmiak und Glühen des Rückstandes. Chlormagnesium findet sich im Meerwasser und in Verbindung mit Chlorkalium als *Karnallit* $KCl + MgCl_2 + 6 H_2O$ in dem Stassfurter Steinsalz eingelagert.

Schwefelsaure Magnesia, *Bittersalz, Mangnesiumsulfat* $MgSO_4 + 7 H_2O$ findet sich im Meerwasser und den sogenannten Bitterwässern, wie zu Püllna und zu Seidschütz in Böhmen, Friedrichshall, Epsom in England u. s. w. Es bildet meist kleine, nadelförmige, rhombische Krystalle, verwittert in trockener Luft und löst sich im Wasser leicht auf ($^{36}/_{100}$ bei 20°). Man gewinnt das Salz durch Eindampfen des Bitterwassers oder durch Auflösen von Magnesit in verdünnter, warmer Schwefelsäure und Krystallisiren der filtrirten Lösung. Es findet in der Medicin und zur Appretur der Zeuge Verwendung.

Kohlensaure Magnesia $MgCO_3$ kommt in der Form des Kalkspaths krystallisirt als *Magnesit* in der Natur, besonders schön bei Frankenstein in Schlesien vor und bildet im Gemenge mit kohlensaurem Kalk den *Dolomit.* Wenn man zu einer Auflösung von Bittersalz kohlensaures Natron setzt, so erhält man einen weissen, gallertartigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen unter dem Namen weisse Magnesia (Magnesia alba) ein zartes, sehr leichtes, weisses Pulver bildet, welches in der Medicin Anwendung findet. Es kann als eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat betrachtet werden ($3 MgCO_3 + MgH_2O_2$). Durch Glühen dieses Pulvers erhält man Magnesia.

Phosphorsaure Magnesia $MgHPO_4$ findet sich in den Samen vieler Pflanzen und spielt bei deren Wachsthum eine wichtige Rolle, auch kommt es im Harn vor, bei dessen Fäulniss sich Ammoniak entwickelt und *phosphorsaure Ammoniak-Magnesia* $MgNH_4PO_4 + 6 H_2O$ entsteht. Diese Verbindung bildet sich beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak, Ammoniak und phosphorsaurem Natron als weisser Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop sich als aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehend zeigt. Dieselbe Verbindung ist auch in einigen Harnsteinen enthalten und findet sich in der Natur in rhombischen Krystallen unter dem Namen *Struvit.* Beim Glühen verwandelt sich dasselbe in pyrophosphorsaure Magnesia $Mg_2P_2O_7$ unter Entweichen von Wasser und Ammoniak.

Die in Wasser löslichen Magnesiasalze haben einen bittern Geschmack und wirken abführend. Durch Schwefelammonium, Kali und Ammoniak werden dieselben bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht gefällt, nur phosphorsaures Natron fällt aus diesen Lösungen einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, welche in ammoniakhaltigen Flüssigkeiten unlöslich ist. Aus sehr verdünnten Lösungen befördert Schütteln die Bildung dieses Niederschlages.

Spectralanalyse.

Die eigenthümlichen Färbungen, welche die Salze und namentlich die Chlorverbindungen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle der nichtleuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners oder des Alkohols ertheilen, können als Erkennungsmittel derselben dienen. Die Physik lehrt, dass ein Strahl farblosen (weissen) Lichtes bei seinem Durchgang durch ein Glasprisma nicht allein eine Ablenkung, sondern auch eine Zerlegung in Farben, eine Dispersion erfährt. Ein Strahl Sonnen- oder Lampenlicht liefert nach seinem Durchgang durch ein Prisma ein *Spectrum*, in welchem wir die 7 Farben roth, orange, gelb, grün, blau, indig und violett zu unterscheiden pflegen. Ist die Lichtquelle die Sonne, so erscheinen in dem Spectrum (am deutlichsten, wenn man die Lichtstrahlen durch ein Fernrohr gehen lässt) eine Anzahl schwarzer Linien, welche vorzugsweise von *Fraunhofer* beobachtet, nach ihm benannt sind. Fig. I. auf der beigefügten Spectraltafel zeigt das Spectrum der Sonne mit den hervorragendsten Fraunhofer'schen Linien, welche mit den Buchstaben A bis H bezeichnet sind. Im Spectrum des Lampenlichtes fehlen diese Linien gänzlich.

Wenden wir als Lichtquelle eine durch ein Salz gefärbte Flamme an, so erscheinen statt des zusammenhängenden Spectrums einzelne oder eine Reihe farbiger Linien, welche in ihrer Lage mit den gleichen Farben des Sonnenspectrums übereinstimmen, aber durch mehr oder weniger dunkle Zwischenräume von einander getrennt sind. Da diese ihrer Zahl und Lage nach für denselben Stoff stets dieselben sind, so sind sie ein höchst charakteristisches und sicheres Erkennungsmittel für das betreffende Metall. Man hat deshalb zur Untersuchung auf gewisse Substanzen durch das Spectrum, zur sog. *Spectralanalyse,* besondere Spectralapparate construirt, welche im Wesentlichen aus einem feinen Spalt, einem Prisma und einem Fernrohr bestehen. Auf der beigefügten Spectraltafel sind die Spectra der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden abgesildet; Fig. II. zeigt das Spectrum der durch ein Natronsalz gefärbten Flamme und besteht dasselbe nur aus einer gelben Linie, das Lithiumspectrum Fig. III. zeigt eine rothe Linie, das Kaliumspectrum Fig. V. besteht aus einer dunkelrothen Linie und aus einem lichtschwachen continuirlichen Spectrum in der Mitte des Gesichtsfeldes. Die durch Baryt-, Strontian- oder Kalksalze gefärbten Flammen geben Spectra, welche in einer Reihe farbiger Linien bestehen, wie sie Fig. VIII., IX. und X. zeigen.

Mit Hülfe der Spectralanalyse lassen sich unglaublich kleine Mengen gewisser Substanzen nachweisen: $^1/_{3000000}$ Milligrm. eines Natronsalzes verräth sich durch das Auftreten der Natronlinie. Die durch ein Salzgemisch gefärbte Flamme zeigt die charakteristischen Linien jedes Bestandtheils neben einander. Mit Hülfe der Spectralanalyse sind 4 neue Metalle: Caesium,

Rubidium, Thallium und Indium entdeckt; Fig. IV., VI. und VII. zeigen die Spectra der drei ersten.

Die Spectralanalyse wurde zuerst 1860 von *Bunsen und Kirchhof* angewandt.

Aluminium. $\overset{\text{II}}{\text{Al}} = 27{\cdot}5$.

Vork. Das Aluminium kommt sehr verbreitet und in der grössten Menge vor. Die wichtigsten Mineralien und Gesteine, von denen es einen Hauptbestandtheil ausmacht, sind: Feldspath, Thon, Thonschiefer, Granit, Porphyr und andere, welche am Aufbau der Erde einen hervorragenden Antheil haben.

Eigensch. und Darst. Das Aluminium ist fast silberweiss, stark glänzend, sehr dehnbar, schmilzt bei etwa 700⁰ und verbrennt, an der Luft erhitzt, mit lebhaftem Glanz zu Thonerde. V. G. = 2·7. Bei gewöhnlicher Temperatur behält es seinen Glanz unverändert, bei 100⁰ zersetzt es das Wasser, in Salzsäure und Kalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung. Zu kleinen Schmucksachen und zu Gewichten von 0·5 Grm. abwärts wird es angewandt.

Aluminium wird dargestellt durch Erhitzen von Chloraluminium mit Natrium:



$$Al_2Cl_6 + 6\ Na = 2\ Al + 6\ NaCl.$$

Vortheilhafter wendet man neuerdings *Kryolith* (Fluornatriumaluminium) an. Dieser wird fein gepulvert mit Natrium in einem Tiegel zusammen geschmolzen:



$$6\ NaFl,Al_2Fl_6 + 6\ Na = 12\ NaFl + 2\ Al.$$

Verbindungen.

Aluminiumoxyd *Thonerde* Al_2O_3. Man kennt nur diese eine Verbindung mit Sauerstoff. Dieselbe kommt krystallisirt in der Natur als Corund, Rubin und Sapphir vor, im derben Zustand bildet dieselbe den *Smirgel,* welcher wegen seiner Härte ein geschätztes Schleif- und Polirmittel ist. Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant der härteste Körper.

Setzt man zu der Auflösung eines Thonerdesalzes (Alaun) Ammoniak, so fällt ein kleisterartiger Niederschlag, *Thonerdehydrat* $Al_2O_3\ 3\ H_2O$, welches beim Glühen die Thonerde als feines, weisses Pulver hinterlässt, das nur im Knallgasgebläse schmilzt und sich schwer in Säuren löst.

Chloraluminium Al_2Cl_6 ist eine weisse krystallinische Masse, welche leicht schmelzbar und flüchtig ist. Es löst sich leicht in Wasser; beim Eindampfen der Lösung, so wie der Auflösung von Thonerdehydrat in Salzsäure hinterbleibt nicht Chloraluminium, sondern Thonerde. Das Chloraluminium wird dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle in einem Porcellanrohr stark glüht und trocknes Chlor darüber leitet. Es entsteht Kohlenoxyd und Chloraluminium:



$$Al_2O_3 + 6\ Cl + 3\ C = Al_2Cl_6 + 3\ CO.$$

Schwefelsaure Thonerde $Al_2S_3O_{12} = Al_2\ 3\ SO_4$ wird durch Erhitzen von eisenfreiem Thon mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Die Masse

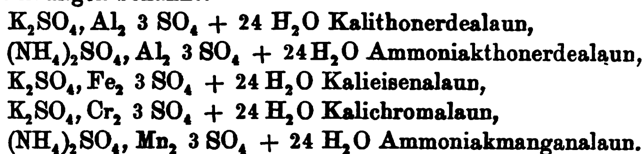
wird mit Wasser ausgelaugt, eingedampft und liefert nach dem Erkalten perlmutterglänzende Krystallschuppen mit 18 H_2O, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Die schwefelsaure Thonerde bildet mit schwefelsaurem Kali eine Verbindung, ein *Doppelsalz,* schwefelsaure Kali-Thonerde:

Alaun $K_2SO_4, Al_2\ 3\ SO_4 + 24\ H_2O$, welcher wegen seiner Anwendung in der Färberei, Weissgerberei und Medicin das wichtigste Thonerdesalz ist. Der Alaun krystallisirt in farblosen, mehr oder weniger durchsichtigen, grossen regulären Oktaedern. In Wasser ist er löslich (vergl. S. 65), die Lösung besitzt einen sauren, zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt der Alaun unter starkem Aufblähen und wird zu einer schwammigen, weissen Masse (gebrannter Alaun), welche sich in Wasser nur langsam löst. Setzt man zu einer Auflösung von Alaun vorsichtig eine Lösung von kohlensaurem Kali, so entsteht ein kleisterartiger Niederschlag von Thonerdehydrat, welcher sich beim Umrühren löst und erst bei fernerem Zusetzen von kohlensaurem Kali bleibend wird. Setzt man so lange kohlensaures Kali zu, als der Niederschlag verschwindet, so krystallisirt aus dieser Lösung bei freiwilligem Verdunsten der Alaun in Würfeln.

Der Alaun wird dargestellt aus *Alaunstein,* welcher sich bei Tolfa in der Nähe von Rom findet und $K_2SO_4, Al_2\ 3\ SO_4 + 2(Al_2O_3\ 3\ H_2O)$ ist. Derselbe wird bei Luftzutritt geglüht und nachher mit Wasser ausgelaugt. Die aus der Lauge erhaltenen Krystalle sind unter dem Namen *kubischer* oder *römischer* Alaun bekannt. In Deutschland wird der Alaun vorzugsweise aus Alaunschiefer gewonnen, dieser ist ein schwefelkies- und kohlehaltiger Schiefer (kieselsaure Thonerde). Durch Rösten verwandelt sich der Schwefelkies (FeS_2) in schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefelsäure, welche auf die kieselsaure Thonerde zersetzend wirkt. Durch nachheriges Auslaugen der gerösteten Masse erhält man unreine schwefelsaure Thonerde. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes schwefelsaures Kali, so erhält man sofort einen Niederschlag von Alaun, Alaunmehl. Durch Wiederauflösen in heissem Wasser und Umkrystallisiren erhält man reinen Alaun.

Der Alaun findet seine vorzüglichste Verwendung in der Färberei, um die Farbstoffe in der Faser des Zeuges zu befestigen. Setzt man zu einer Alaunlösung kohlensaures Kali, so entsteht ein weisser Niederschlag, Thonerdehydrat; vermischt man die Alaunlösung vorher mit einer Farbholzbrühe, d. h. mit einer Abkochung von Blau- oder Rothholz, und fügt dann kohlensaures Kali zu, so entsteht derselbe Niederschlag, der aber, wie nach dem Absetzen desselben ersichtlich, allen Farbstoff aufgenommen hat, die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Die Thonerde hat die Eigenschaft, Farbstoffe aus Lösungen anzuziehen, sich mit denselben gleichsam zu verbinden. Taucht man ein Stück weissen Cattun in eine Farbholzbrühe, so erscheint es nach dem Trocknen zwar gefärbt, aber es verliert diese Farbe leicht beim Waschen mit Wasser und Seife. Taucht man den Cattun vorher in eine Alaunlösung, so haftet die Farbe viel besser, sie ist weit lebhafter und lässt sich durch Waschen nicht entfernen. Solche Substanzen, welche zu gleichem Zweck wie die Thonerdesalze angewandt werden, nennt man *Beizen.*

Man kennt mehrere Salze, welche eine ähnliche Zusammensetzung wie ler Alaun besitzen, und diese sind auch darin dem Alaun ähnlich, dass sie rie dieser in regulären Oktaedern krystallisiren. Es sind z. B. folgende Verbindungen bekannt:



$K_2SO_4, Al_2\ 3\ SO_4 + 24\ H_2O$ **Kalithonerdealaun,**

$(NH_4)_2SO_4, Al_2\ 3\ SO_4 + 24\ H_2O$ Ammoniakthonerdealaun,

$K_2SO_4, Fe_2\ 3\ SO_4 + 24\ H_2O$ **Kalieisenalaun,**

$K_2SO_4, Cr_2\ 3\ SO_4 + 24\ H_2O$ **Kalichromalaun,**

$(NH_4)_2SO_4, Mn_2\ 3\ SO_4 + 24\ H_2O$ **Ammoniakmanganalaun.**

Diese Verbindungen **kann man** als Alaun betrachten, in welchem das K durch NH_4, das Al durch Fe, Cr oder Mn ersetzt ist; dieselben führen den allgemeinen Namen *Alaune,* und um sie von dem eigentlichen Alaun zu unterscheiden, setzt man die metallischen Bestandtheile dem Namen Alaun zu, wie es die hinter jeder Verbindung stehenden Namen zeigen. Verbindungen, welche wie die Alaune, bei ähnlicher Zusammensetzung dieselbe Krystallform zeigen, nennt man *isomorphe* Verbindungen.

Zur Herstellung schöner Alaunkrystalle wird eine bei etwa 40° gesättigte Alaunlösung langsam erkalten gelassen, nachdem man in dieselbe einige Fäden gehängt hat, so dass deren untere Enden etwa 1 Cm. in die Flüssigkeit tauchen. Nach 24 Stunden haben sich an den Fäden Alaunkrystalle abgesetzt, welche man bis auf einen entfernt. Durch Erwärmen wird das am Boden des Gefässes ausgeschiedene Salz wieder gelöst und die Krystalle werden dann in die fast erkaltete Lösung gehängt. Diese Operation wird so lange wiederholt bis die Krystalle die gewünschte Grösse haben. Auf ähnliche Weise lassen sich von anderen Salzen ebenfalls schön ausgebildete Krystalle erhalten.

Mit *Kieselsäure* bildet die Thonerde mehrere Verbindungen, welche in der Natur eine wichtige Rolle spielen. Der *Feldspath* ist ein Doppelsilikat von Kali und Thonerde $K_2Si_3O_7, Al_2Si_3O_9$, welches einen wesentlichen Gemengtheil des Granits bildet; auch sind Porphyr und andre Gesteine entweder feldspathhaltig oder von feldspathähnlicher Zusammensetzung. Durch Verwittern des Feldspaths oder der feldspathartigen Gesteine entsteht der *Thon* und *Lehm,* welcher mit Sand, Kalk und andern Substanzen verunreinigte kieselsaure Thonerde ist. Auch die Thonschiefergesteine haben im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung. Bisweilen entsteht durch Verwittern des Feldspaths reiner oder nur mit Quarzsand vermengter Thon, welcher als *Porcellanerde* oder *Kaolin* $Al_2Si_2O_7 + 2\ H_2O$ zur Darstellung les Porcellans angewandt wird.

Ultramarin. Seit sehr langer Zeit schon ist ein aus dem Orient stammen ler Schmuckstein unter dem Namen *Lasurstein* (lapis lazuli) bekannt, welcher fein pulverisirt eine der geschätztesten blauen Farben, Ultramarin ieferte. Seit man die chemische Zusammensetzung desselben erkannt hat, st es gelungen, den Ultramarin künstlich darzustellen. Derselbe ist ein Natronthonerdesilikat, verbunden mit einer schwefel-, natrium- und sauerstoffhaltigen Substanz. Zu seiner Darstellung wird reiner Thon (Ka chwefelsaurem Natron und Kohle höchst fein gemahlen und ver

grossen Tiegeln geglüht. Die dadurch erhaltene Masse ist grün, sie wi pulverisirt und mit Schwefelblumen im Flammofen erhitzt, wodurch m blauen Ultramarin erhält. Derselbe widersteht dem Einfluss des Licht und der Luft, wird auch durch Kalk nicht verändert. Wegen dieser Eige schaft hat er die Smalte (S. 105) fast verdrängt und wird zum Bläuen d Wäsche sowie als Anstrichfarbe benutzt. Mit Salzsäure entwickelt d Ultramarin Schwefelwasserstoff.

Die in Wasser löslichen Thonerdesalze reagiren sauer, aus ihr Lösungen fällt Kalihydrat, Ammoniak, kohlensaures Natron uud Schwefe ammonium kleisterartiges Thonerdehydrat, welches in Ammoniak wie i Ammonsalzen unlöslich ist, sich jedoch leicht in Kalihydrat löst, aus die Lösung aber durch Salmiak wieder gefällt wird. Glüht man eine Thonerd verbindung vor dem Löthrohr auf Kohle, nachdem man dieselbe mit ein Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet hat, so wird di selbe blau.

Das Aluminium wurde 1827 von *Woehler* dargestellt. Der Alaun (alume wie seine Anwendung in der Färberei war schon im Alterthum bekann

Eisen. $\overset{II}{Fe}$ 56.

Vork. Das Eisen ist das verbreitetste aller Metalle, nur wenige Miner lien und Gesteine sind eisenfrei. Gediegen findet es sich in kleiner Meng als *Meteoreisen*, in grösserer Menge aber mit Sauerstoff und Schwefel ve bunden. Die wichtigsten Eisenerze sind:

Magneteisenstein, $Fe_3O_4 = FeO, Fe_2O_3$, findet sich besonders in Schwede Sibirien, Sachsen, Böhmen.

Rotheisenstein, Fe_2O_3, kommt krystallisirt als Eisenglanz auf Elba, son in dichten oder strahligen Massen in Nassau, Westfalen, Württember Sachsen, Harz vor. Varietäten dieses Minerals sind *Blutstein, rother Tho eisenstein, Röthel, rother Ocker.*

Brauneisenstein, H_2O, Fe_2O_3 bis $3H_2O, Fe_2O_3$, ist eines der verbreitetst Eisenerze, findet sich in Steiermark, Böhmen, Thüringen, Westfalen, Nass und andern Orten. Mit Thon vermengt bildet er den *gelben Thoneisenste* Dem Eisenoxydhydrat verdankt der Lehm seine gelbe Farbe.

Spatheisenstein, $FeCO_3$, findet sich in Ungarn, Kärnthen, Tyr Thüringen, Harz, Westfalen, Spanien, England. Mit Kohle vermischt bild er den Kohleneisenstein, *Blackband.*

Der *Raseneisenstein* (Wiesenerz, Sumpferz) ist ein phosphor- u schwefelhaltiger Brauneisenstein, welcher sich in Torfmooren und Wies der norddeutschen Ebene findet und theilweise sich noch aus eisenhaltig Wässern bildet. Er liefert ein wenig brauchbares Eisen.

Schwefelkies, FeS_2, findet sich krystallisirt und derb in fast allen G birgen.

In kleinern Mengen findet sich das Eisen in fast allen Gesteinen un bedingt deren Farbe, auch im Pflanzen- und Thierkörper kommt es vor, e bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Blutes.

Gewinnung des Eisens.

Das Eisen wird nur aus den oxydischen Erzen gewonnen. Dieselben werden zur Entfernung von Wasser, Kohlensäure und einer kleinen Menge Schwefel welcher als Schwefelkies selten fehlt, *geröstet*. Dieses geschieht indem man die bergmännisch gewonnenen Erze mit Holz in abwechselnden Lagen in abgestumpften, pyramidenförmigen Haufen aufschichtet und das Holz entzündet. Hierdurch wird das Erz lockerer und poröser, der darin enthaltene Schwefel verbrennt zu schwefliger Säure, das Eisen wird zu Oxyd. Da die Erze niemals rein, sondern stets mit erdigen oder steinigen Massen *Bergart. Gangart, taubem Gestein*, verwachsen oder durchdrungen sind, so enthalten sie, je nach der Menge dieser Verunreinigungen mehr oder weniger Eisen, es gibt reiche und arme Erze. Um auch die ärmeren noch zu Gute zu machen, werden sie mit bessern Erzen *gemengt*, *gattirt*, so dass das Gemenge einen bestimmten mittleren Metallwerth hat. Die das Erz begleitende Bergart ist entweder kalksteinartiger oder quarziger Natur [illegible] Es ist deshalb nothwendig, um diese Bergart [illegible] solche Substanzen zuzusetzen, mit welchen [illegible] Verbindung bildet. Dieser Zusatz, der *Zuschlag*, [illegible] quarziger Kalk, oder es werden Erze [illegible] beim Schmelzen kieselsaurer Kalk entsteht, welcher eine glasartige *Schlacke* bildet. Dieselbe ist stets durch Eisenverbindungen schwarz, braun oder grünlich gefärbt.



Die Verschmelzung der Erze mit dem Zuschlag geschieht in Gebläseschachtöfen — *Hochöfen* — unter Anwendung von Steinkohle, Holzkohle oder Koks als Brennmaterial. Ein Hochofen, dessen Durchschnitt Fig. [illegible] darstellt, ist gegen [illegible] M. hoch und [illegible]

nere Raum, die *Seele* oder der *Kernschacht*, bildet zwei mit ihren Grundflächen aufeinandergesetzte, abgestumpfte Kegel. Das umgebende Mauerwerk, die Raumauer r, ist im Innern mit einer Schicht s feuerfester Steine ausgefüttert. Zwischen beiden befindet sich ein schmaler Raum t, ausgefüllt mit Asche oder einem andern schechten Wärmeleiter. Der sich nach unten erweiternde Theil des Kernschachts B heisst der *Schacht*, der sich nach unten verengende C die *Rast* und die obere Mündung A die *Gicht* des Ofens. Die Rast zieht sich unten in einen senkrecht niedergehenden Theil D, das *Gestell*, zusammen, dessen unterer Theil der *Heerd* H ist, welcher durch den *Wallstein* W nach vorne geschlossen ist. Dieser hat einen mit Thon verstopften Spalt, welcher zum Ablassen des Eisens durchstochen wird. In dem Gestell münden an 2 gegenüberliegenden Seiten Röhren E, durch welche Luft in den Ofen geblasen wird und deren Mundstücke *Düsen* genannt werden. Um eine möglichst hohe Temperatur zu erzielen, wird bisweilen heisse Luft eingeblasen, welche man dadurch erhält, dass dieselbe, bevor sie zu den Düsen gelangt, durch ein System von glühenden eisernen Röhren geleitet wird.

Die Beschickuug des Hohofens geschieht von der Gicht aus, es werden das Erz, der Zuschlag und das Brennmaterial schichtenweise in denselben eingetragen. Ist der Ofen in vollem Betriebe, so wird die Beschickung in dem oberen Theil des Schachtes vorgewärmt, im untern Theile werden die Erze durch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff reducirt. In der Rast verbindet sich das Eisen mit Kohlenstoff und bildet eine leichter als reines Eisen schmelzbare Legirung, *Roheisen* oder *Gusseisen* genannt, welche im Gestell völlig in Fluss geräth. Daselbst wirken auch Kieselsäure und Kalk auf einander ein und verbinden sich zu einer leicht flüssigen, glasartigen Schlacke. Im untern Theil des Gestelles geschieht die Verbrennung da, wo die Gebläsluft eintritt, hier herrscht also die höchste Temperatur, in Folge deren sich alles in Fluss befindet. In dem Maasse, wie hier das Brennmaterial verbrennt, sinkt die übrige Masse nach und gelangt so durch alle Theile des Ofens. Die Schlacke schwimmt auf dem flüssigen Eisen und fliesst beständig über den Wallstein. Ist der Heerd mit Eisen gefüllt, so wird dieser durchstochen (alle 8 bis 12 St.) und das Eisen fliesst durch einen in Formsand gestochenen Kanal in Formen, *Gänze* genannt, in welchen es zu prismatischen Barren erstarrt. Das durch den Hohofenprocess erhaltene Eisen nennt man *Roheisen* oder *Gusseisen*.

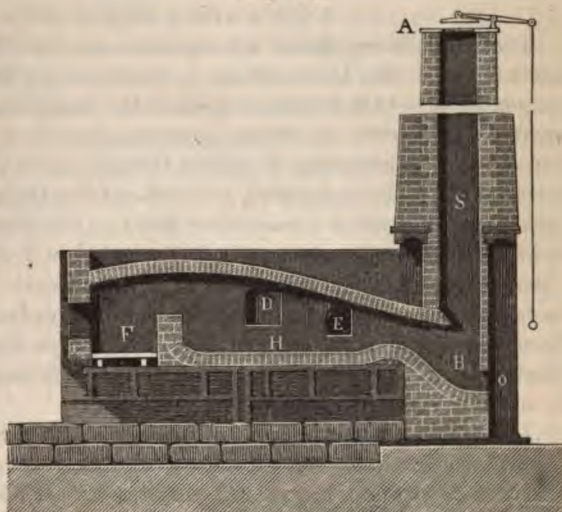
Alles in der Technik verwandte Eisen enthält Kohlenstoff, und nach dem verschiedenen Gehalt an diesem Element unterscheidet man 3 Arten Eisen: *Roheisen* mit 2 bis 5 pCt., *Stahl* mit $^1/_2$ bis 2 pCt. und *Schmiede-* oder *Stabeisen* mit weniger als $^1/_2$ pCt. Kohlenstoff. Das

Roheisen ist hart, spröde, weiss oder grau, hat einen krystallinisch-körnigen oder blättrigen Bruch. Sein V. G. ist 7·5. Es enthält ausser 5 pCt. Kohlenstoff kleine Mengen Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan und Aluminium. Es ist selbst in der Weissglühhitze nicht hämmerbar. Beim Auflösen in Salz- oder Schwefelsäure bleibt ein Theil des Kohlenstoffs als

schwarze Schüppchen zurück, ein anderer entweicht in Verbindung mit Wasserstoff, wodurch das sich entwickelnde Gas einen üblen Geruch erhält. Wird es bei Luftzutritt geschmolzen, so oxydirt vorzugsweise und zunächst der Kohlenstoff, das Roheisen verwandelt sich in *Stahl* oder *Schmiedeeisen.*

Die Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen geschieht entweder durch das *Frischen* des Eisens oder durch den *Puddlingsprocess.* Das letztere Verfahren besteht darin, dass das Roheisen auf dem vertieften Heerd eines Flammofens eingeschmolzen und unter fortwährendem Aufblasen von Luft mit eisernen Stangen durchgearbeitet wird. Dadurch wird ein Theil des Kohlenstoffs und des Eisens oxydirt und, indem das entstandene Eisenoxydul-oxyd in die weiche Eisenmasse eingeknetet wird, verwandelt es den mit ihm in Berührung kommenden Kohlenstoff in Kohlenoxyd. Auch Phosphor und Silicium werden dadurch oxydirt, die Kieselsäure schmilzt mit Eisenoxydul zu einer leichtflüssigen Schlacke. Fig 18. stellt den Durchschnitt eines Puddelofens dar. F ist der Rost auf welchem flammendes Brennmaterial verbrannt wird, H der mit Schlacke und Hammerschlag bedeckte Heerd. E und D sind Arbeitsöffnungen, durch welche das Eisen im Ofen bearbeitet wird. Der Schornstein S ist bei A mit einer Klappe verschlossen, welche zur Regulirung des Zuges mehr oder weniger geöffnet werden kann. Die Schlacke fliesst über die geneigte Ebene bei B ab und wird durch die Oeffnung O entfernt. Das durch Puddeln entkohlte Eisen wird unter grossen Hämmern ausgeschlagen und durch Walzen in Stabform gebracht. Beim Frischprocess wird das Eisen mit Holzkohlen auf einem Heerde, Frischheerde, geschmolzen und durch aufgeblasene Luft entkohlt. Das

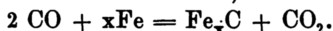
Fig. 18.



Stabeisen enthält höchstens $\frac{1}{2}$ pCt. Kohlenstoff, es ist grauweiss, politurfähig, zähe und dehnbar, hat einen sehnigen oder hakigen Bruch und lässt sich im weissglühenden Zustande *schweissen,* d. h. es vereinigen sich getrennte Stücke unter dem Hammer. Enthält das Schmiedeeisen kleine Mengen Schwefel, so wird es *rothbrüchig,* durch kleine Mengen Phosphor *kaltbrüchig,* weshalb phosphor- und schwefelhaltige Erze sich nicht zur Herstellung von Schmiedeeisen eignen. Je geringer der Kohlenstoffge-

so geschmeidiger ist das Eisen; der feinste Eisendraht, Bleidraht genannt, enthält nur Spuren von Kohlenstoff. Stabeisen schmilzt schwieriger als Roheisen. Sein V. G. ist 7·8. Der

Stahl. Derselbe steht, was den Kohlenstoffgehalt betrifft, zwischen Roheisen und Schmiedeeisen. Stahl wird entweder aus Roheisen durch Kohlenstoffentziehung, *Rohstahl*, *Frischstahl*, oder aus Stabeisen durch Hinzufügung von Kohlenstoff, *Cementstahl*, dargestellt. Die Umwandlung des Roheisens in Stahl führt man durch ein unvollendetes Frisch- oder Puddlingsverfahren aus. Auch durch Zusammenschmelzen von Gusseisen und Schmiedeeisen in einem bestimmten Verhältniss lässt sich Stahl erhalten. Der Cementstahl wird aus Schmiedeeisen dadurch erhalten, dass man dünne Stäbe desselben in Kohlenpulver eingepackt etwa 6 Tage einer heftigen Glühhitze aussetzt. Dadurch dringt Kohlenstoff, wahrscheinlich Kohlenoxydgas, in das Innere des Eisens und hinterlässt hier Kohlenstoff, indem Kohlensäure entweicht:



$$2\,CO + xFe = Fe_xC + CO_2.$$

Die Stahlbildung findet vorzugsweise an der Oberfläche statt, und es dauert lange, bis die Umwandlung in Stahl bis zur Mitte der Stäbe vorgedrungen ist. Deshalb werden mehrere Stäbe zusammengeschweisst und ausgereckt; um dadurch die Masse gleichmässiger zu machen. Der Stahl ist niemals ganz gleichmässig in seinem Gefüge, durch verdünnte Säuren wird er deshalb ungleich angegriffen, wodurch auf der Oberfläche eigenthümliche Zeichnungen entstehen (*damascirter* Stahl). Um den Stahl homogener zu machen, wird er in Graphittiegeln bei sehr hoher Temperatur geschmolzen, in Barren gegossen und ausgeschmiedet: *Gussstahl.* In neuerer Zeit verwandelt man nach der Methode von *Bessemer* dadurch Roheisen in Stahl (*Bessemerstahl*), dass man durch in retortenartigen Gefässen geschmolzenes Roheisen Luft bläst, wodurch eine rasche Oxydation des Kohlenstoffs und der anderen Verunreinigungen bewirkt wird.

Der Stahl ist hellgrau, hart, elastisch, von grosser Festigkeit, hat einen feinkörnigen Bruch, lässt sich schmieden und schweissen, ist sehr politurfähig. Wird er glühend durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, so wird er sehr hart und spröde, welche Eigenschaft ihm durch Erhitzen bis auf eine bestimmte Temperatur und langsames Abkühlen (*Anlassen* des Stahls) wieder genommen wird. Hierbei geht eine schwache Oxydation der Oberfläche vor sich, wodurch der Stahl gewisse Farben annimmt. Durch Erhitzen auf etwa 225^0 wird er gelb, auf 260^0 purpurroth und auf 300^0 blau. Derselbe wird zu Schneideinstrumenten, Scheeren, Wagenfedern, Uhrfedern verwandt (die Taschenuhrfedern wiegen 2·5 Milligramm und kosten das Stück 5 Sgr.).

Das Eisen ist magnetisch, d. h. es wird vom Magneten angezogen, welche Eigenschaft auch, wiewohl in geringerem Grade, das Kobalt, Nickel und Mangan besitzen. Bleibenden Magnetismus nimmt aber nur der Stahl an.

Chemisch rein erhält man das Eisen nur durch Reduktion von reinem Eisenoxyd durch Wasserstoff. Wird hierbei das Eisen nur bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, so erhält man ein sehr poröses, schwarzes Eisenpulver welches an der Luft sofort wieder zu Eisenoxyd verglimmt, *Eisenpyrophor*.

Beim Glühen an der Luft blättert das Eisen in Schuppen ab, es verbrennt zu Oxyduloxyd, *Glühspan, Hammerschlag.* In trockner Luft hält es sich gut, namentlich polirter Stahl, in feuchter Luft läuft es rasch an, es *rostet,* indem es sich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat bedeckt. Das Eisen löst sich unter Wasserstoffentwicklung in verdünnten Säuren mit grünlicher Farbe zu Oxydulsalz, in Königswasser und Salpetersäure mit brauner Farbe zu Oxydsalz.

Das Eisen ist das nützlichste aller Metalle, es wird als Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen zu Werkzeugen und Maschinen aller Art verwandt. Es werden jährlich über 200 Millionen Ctr. Eisen im Werthe von 650 Millionen Thaler gewonnen.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet das Eisen 3 Verbindungen:

Eisenoxydul FeO ist hauptsächlich in Salzen bekannt. Die Oxydulsalze geben mit Alkalien einen weissen Niederschlag: *Eisenoxydulhydrat* (Eisenhydroxydul) FeH_2O_2, welches aus der Luft sehr schnell Sauerstoff anzieht, zunächst schmutziggrün, schliesslich braunes Oxydhydrat wird.

Eisenoxyd Fe_2O_3 findet sich als Rotheisenstein in der Natur, es krystallisirt in den Formen des hexagonalen Systems. Künstlich stellt man es durch Glühen von salpetersaurem oder oxalsaurem Eisenoxyd dar. Auch beim Glühen des Eisenvitriols bleibt es, mit etwas Schwefelsäure verunreinigt, zurück und kommt unter dem Namen *Colcothar,* Caput mortuum oder englisch Roth als Schleif- und Polirmittel in den Handel. Es ist ein rothbraunes Pulver, welches sich in kochender Salzsäure schwer löst. Aus dieser Auflösung fällen Alkalien braunes, kleisterartiges *Eisenoxydhydrat* (Eisenhydroxyd) $2\,H_2O, Fe_2O_3$, welches schon bei mässigem Erhitzen das Wasser verliert.

Das Eisenoxydul geht mit dem Eisenoxyd eine Verbindung ein, welche in der Natur als Magneteisenstein vorkommt. Auch der Eisenhammerschlag ist eine Verbindung beider Oxyde in wechselndem Verhältniss, meist $6\,FeO, Fe_2O_3$.

Eisensäure FeO_3 entsteht, an Kali gebunden, beim Durchleiten von Chlor durch Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat vertheilt ist oder durch Zusammenschmelzen von feinem Eisenpulver mit Salpeter; es bildet eine rothe Lösung, die aber bald unter Sauerstoffentwicklung zu Eisenoxydhydrat zersetzt wird.

Eisenchlorür $FeCl_2$. Man erhält die Verbindung durch Glühen von Eisen in trocknem Chlorwasserstoffgas als weisse, glänzende Krystallschuppen, welche sublimirbar sind. Durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen erhält man hellgrüne, in Wasser leicht lösliche Krystalle $FeCl_2 + 4\,H_2O$.

Eisenchlorid Fe_2Cl_6 entsteht durch Erhitzen von Eisen in trocknem Chlor und bildet braune, metallglänzende Blättchen, welche leicht schmelzen

und sublimirbar sind. Sie zerfliessen an der Luft und lösen sich in Wasser. Aus einer syrupdicken Auflösung von Eisenoxyd in Salzsäure krystallisiren warzenförmige, braungelbe Krystalle $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$. Die gelbe Auflösung dieser Verbindung wird in der Färberei und in der Medicin angewandt, beim Kochen zersetzt sich dieselbe unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat.

Schwefelsaures Eisenoxydul, *Ferrosulfat, Eisenvitriol, grüner Vitriol* $FeSO_4 + 7\,H_2O$, wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure oder durch Auslaugen gerösteter oder verwitterter Schwefelkiese erhalten. Aus der eingedampften Lösung bilden sich hellgrüne, monocline Krystalle, welche schon bei mässiger Erwärmung das Krystallwasser verlieren und zu einem gelben Pulver werden. Bei stärkerem Glühen zerfällt das Salz in Eisenoxyd und die Anhydrite der schwefligen und Schwefelsäure, weshalb es zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure dient (S. 34). Die Krystalle verwittern an der Luft, sie überziehen sich mit einer braungelben Rinde von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Aus der Auflösung in Wasser ($^{25}/_{100}$ bei 20°) scheidet sich bei längerem Stehen an der Luft dieselbe Verbindung aus. Der im Handel vorkommende Eisenvitriol enthält meist schwefelsaures Kupferoxyd und Zinkoxyd. Chemisch reinen Eisenvitriol, welcher namentlich auch oxydfrei ist, stellt man dar, indem man käuflichen Eisenvitriol unter Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure in mässig warmem Wasser löst und zu der Lösung ein gleiches Vol. Alkohol fügt. Das Salz scheidet sich dann als hellgrünes Pulver aus. Dasselbe wird auf Fliesspapier getrocknet, hält sich an der Luft sehr gut und wird in der Photographie, sowie in der Maassanalyse benutzt.

Der Eisenvitriol wird vorzugsweise in der Färberei zur Darstellung schwarzer Farben, zum Schwarzfärben des Leders, zur Dintenfabrikation, als Desinfektionsmittel u. s. w. gebraucht.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon $(NH_4)_2SO_4, FeSO_4 + 6\,H_2O$. Beim Auflösen äquivalenter Mengen von Eisenvitriol und schwefelsaurem Ammon in heissem Wasser scheidet sich beim Abkühlen der Lösung dieses Doppelsalz in grünen, klaren Krystallen aus. Dasselbe wird in der Maassanalyse angewandt.

Schwefelsaures Eisenoxyd, *Ferrisulfat* $Fe_2S_3O_{12} = Fe_2\,3\,SO_4$ bildet sich beim Auflösen von Eisenoxydhydrat in Schwefelsäure. Mit schwefelsaurem Kali und Ammon bildet es Doppelsalze von der Form und Zusammensetzung des Alauns:

$$K_2SO_4, Fe_2 3\,SO_4 + 24\,H_4O \text{ und } (NH_4)_2SO_4, Fe_2 3\,SO_4 + 24\,H_2O,$$

welche leicht durch Vermischen der entsprechenden Lösungen in farblosen, gelben oder violetten Krystallen zu erhalten sind.

Kohlensaures Eisenoxydul $FeCO_3$ findet sich in der Natur als Spatheisenstein. Als weisses Pulver erhält man es durch Fällen einer Eisenoxydullösung durch kohlensaures Natron. Dasselbe verwandelt sich an der Luft rasch in braunes Oxydhydrat, indem Kohlensäure entweicht. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es etwas löslich, und findet sich in dieser Form in

den sog. Eisen- oder Stahlwässern, welche in Berührung mit Luft Eisenoxydhydrat als Ocker absetzen.

Einfachschwefeleisen FeS bildet sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile als metallglänzende Masse, welche zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff verwandt wird. Auf nassem Wege erhält man dasselbe durch Fällen einer Eisenoxydlösung durch Schwefelammonium als schwarzen Niederschlag, welcher an der Luft sich sehr rasch in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt.

Doppeltschwefeleisen FeS_2 bildet als *Schwefelkies* schöne metallglänzende, gelbe Krystalle. Im krystallinischen und derben Zustande ist es in der Natur sehr verbreitet. Es geht durch gelindes Rösten oder durch Verwittern an der Luft in Eisenvitriol über. In neuerer Zeit wird es zur Fabrikation der Schwefelsäure gebraucht, indem es beim Verbrennen schweflige Säure liefert.

Die Eisensalze sind fast alle gefärbt, die Oxydulsalze meist grün, die Oxydsalze braun oder gelb. In den Auflösungen der *Oxydulsalze* bewirkt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeleisen. Alkalien fällen weisses oder schmutzig-grünliches Oxydulhydrat, welches bei Zutritt der Luft braun wird. Gerbsäure verändert die oxydfreie Lösung nicht, bei Luftzutritt färbt sich die Flüssigkeit blauschwarz. Die *Oxydlösungen* geben mit Schwefelwasserstoff eine Ausscheidung von hellgelbem Schwefel unter Reduktion zu Oxydullösung. Schwefelammonium fällt wie aus Oxydullösungen schwarzes Schwefeleisen. Alkalien und kohlensaure Alkalien scheiden braunes Oxydhydrat ab. Blutlaugensalz bewirkt einen blauen Niederschlag von Berliner Blau und Rhodankalium färbt die Lösung blutroth. Gerbsäure bewirkt einen schwarzen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd (Dinte).

Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Auch viele seiner Verbindungen lernte man frühzeitig kennen und verwenden.

Mangan. $\overset{II}{Mn} = 55{,}0$.

Vork. Das Mangan findet sich in der Natur fast nur in seinen Oxyden. Die wichtigsten Manganerze sind *Pyrolusit* MnO_2, *Manganit* $H_2OMn_2O_3{=}MnHO_2$, *Hausmannit* $MnOMn_2O_3{=}Mn_3O_4$. Alle diese Manganerze kommen unter dem Namen *Braunstein* in den Handel. Ausser diesen ist das Mangan in kleinen Mengen in vielen Mineralien enthalten, deren Farbe es oft bedingt, auch im Pflanzen- und Thierkörper findet es sich in nachweisbaren Mengen.

Darst. und Eigensch. Das Mangan wird durch Reduction des kohlensauren Manganoxyduls mittelst Kohle im heftigsten Gebläsefeuer erhalten. Man glüht ein Gemenge von 10 Th. kohlensaurem Manganoxydul mit 1 Th. Kohle und 1 Th. entwässertem Borax in einem Graphittiegel. Das Mangan ist grauweiss, sehr hart, spröde, dem Gusseisen ähnlich. Sein V. G. ist 8,0.

Es ist sehr strengflüssig, oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser unter Bildung eines schwarzen Pulvers.

Verbindungen.

Man kennt 5 Oxydationsstufen des Mangans:

1. Manganoxydul MnO.
2. Manganoxyd Mn_2O_3.
3. Mangansuperoxyd MnO_2.
4. Mangansäure-Anhydrit MnO_3. Säure H_2MnO_4.
5. Uebermangansäure-Anhydrit Mn_2O_7. Säure $HMnO_4$.

Von diesen ist die erstere eine stärkere Base als die zweite, die dritte eine indifferente Verbindung, die fünfte eine stärkere Säure als die vierte.

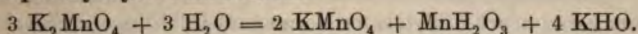
Manganoxydul MnO. Durch Glühen von oxalsaurem Manganoxydul bei Abschluss der Luft wird dasselbe als grünliches Pulver erhalten, welches sich an der Luft unter Verglimmen in Oxyd verwandelt. Das Hydrat erhält man durch Fällen von Manganchlorür mit Kali als weissen Niederschlag MnH_2O_2, welcher bei Zutritt der Luft rasch zu braunem Oxydhydrat $Mn_2H_2O_4$ wird.

Manganoxyd Mn_2O_3 kommt als Mineral unter dem Namen *Braunit* vor und wird künstlich dargestellt durch vorsichtiges Erhitzen des Oxydhydrates. Es ist ein schwarzes Pulver, welches sich in Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit löst, die beständig Chlor entwickelt. Das *Manganoxydhydrat* $MnHO_2$ kommt in der Natur in schönen, glänzenden, rhombischen Krystallen vor, welche unter dem Namen *Manganit*, besonders bei Ilefeld am Harz gewonnen werden.

Mangansuperoxyd, *Pyrolusit* MnO_2 ist das wichtigste der Manganerze und führt vorzugsweise den Namen *Braunstein*. Es wird bei Ilmenau, Ilefeld, Giessen, Nassau, Kreuznach und anderen Orten bergmännisch gewonnen. Es bildet grauschwarze, glänzende Krystalle oder strahlig-krystallinische Massen. Es wird zur Darstellung des Sauerstoffs und Chlors, zu Glasuren, sowie zur Darstellung anderer Manganverbindungen angewandt.

Mangansäureanhydrit MnO_3 ist nur in Verbindungen bekannt; eine solche, das mangansaure Kali, erhält man durch Glühen von Braunstein mit Aetzkali und Salpeter oder chlorsaurem Kali. Am besten erhitzt man ein inniges Gemenge von 4 Theilen Kalihydrat, 2 Theilen chlorsaurem Kali und 4 Theilen Braunstein in einem eisernen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth. Dadurch entsteht eine dunkelgrüne Schmelze, welche *mangansaures Kali* K_2MnO_4 enthält. $3\,MnO_2 + KClO_3 + 6\,KHO = 3\,K_2MnO_4 + KCl + 3\,H_2O$. Dieselbe löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf, welche bald schmutzig violett, dann roth und schliesslich prächtig purpurroth wird. Wegen dieses Farbenwechsels nennt man die Lösung *Chamäleonlösung*, sie enthält schliesslich

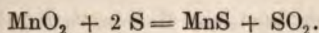
Uebermangansaures Kali, *Kaliumpermanganat* $KMnO_4$, indem sich das mangansaure Kali mit Wasser in übermangansaures Kali, Aetzkali und Mangansuperoxydhydrat zersetzt hat:



$$3\,K_2MnO_4 + 3\,H_2O = 2\,KMnO_4 + MnH_2O_3 + 4\,KHO.$$

Um aus der obigen grünen Schmelze das krystallisirte übermangansaure Kali zu erhalten, erwärmt man dieselbe längere Zeit mit dem 30fachen Gewicht Wasser; indem man fortwährend Kohlensäure einleitet, um das Aetzkali in kohlensaures Kali zu verwandeln. Hierbei bildet sich ein brauner Schlamm, der sich beim ruhigen Stehen der Lösung zu Boden setzt und *Mangansuperoxydhydrat* MnH_2O_3 ist. Von diesem giesst man die rothe Lösung vorsichtig ab und lässt erkalten, worauf sich käferflügelglänzende, dunkle Krystalle ausscheiden. Beim ferneren Eindampfen und Wiedererkaltenlassen der Lösung erhält man eine neue Portion des schönen Salzes. Es gibt sehr leicht Sauerstoff ab und wirkt auf viele Substanzen oxydirend, indem die Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird. Deshalb wird die Chamäleonlösung durch schweflige Säure, durch Eisenvitriol augenblicklich entfärbt. Auch organische Körper wirken zersetzend ein, weshalb die Lösung nicht durch Papier filtrirt werden darf. Die Chamäleonlösung wird in der Maassanalyse, zum Braunbeizen von Holz, zum Bleichen der Zeuge, als Desinfectionsmittel, in sehr verdünnter Lösung als Mundwasser und in der Medicin vielfach angewandt.

Schwefelmangan MnS findet sich als seltenes Mineral. Künstlich stellt man diese Verbindung dar durch Glühen von sehr feinpulverisirtem Braunstein mit dem gleichen Gewicht Schwefel in einem hessischen Tiegel. Unter Entweichen von schwefliger Säure bleibt die Verbindung als eine schmutzig grüne Masse zurück, welche sich zur Darstellung vieler Mangansalze sehr gut eignet:



$$MnO_2 + 2\,S = MnS + SO_2.$$

Manganchlorür $MnCl_2$. Beim Erwärmen von Braunstein mit Salzsäure erhält man unter Entwickelung von Chlor eine braune Flüssigkeit aus welcher beim Eindampfen sich fleischrothe Krystalle ausscheiden $MnCl_2 + 4\,H_2O$. Sehr rein erhält man dieselben auch durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Salzsäure. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und zerfliessen in feuchter Luft.

Schwefelsaures Manganoxydul *Mangansulfat* $MnSO_4 + 7\,H_2O$ wird durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Braunstein erhalten, wobei sich Sauerstoff entwickelt. Am besten stellt man es dar durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul oder Schwefelmangan in Schwefelsäure und Eindampfen, wobei nach dem Erkalten das Salz in blassrothen Krystallen sich ausscheidet. Aus sehr concentrirter Lösung erhält man bei einer Temperatur zwischen 20 und 30° Krystalle mit 4 H_2O.

Vermischt man eine Auflösung dieses Salzes mit einer äquivalenten Menge von schwefelsaurem Kali, so erhält man hellfleischfarbene Krystalle eines *Doppelsalzes* $K_2SO_4, MnSO_4 + 6\,H_2O$.

Kohlensaures Manganoxydul, *Mangancarbonat* $MnCO_3$ findet sich als Manganspath mit kohlensaurem Eisenoxydul, Kalk, Magnesia verunreinigt. Man erhält diese Verbindung als weissen Niederschlag, der an der Luft braun wird, durch Fällen einer Manganoxydullösung durch kohlensaures Natron. Zur Darstellung von Mangansalzen zersetzt man das oben angeführte Schwefelmangan mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff schwefelsaures Manganoxydul bildet, welches durch kohlensaures Natron gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und zur Darstellung anderer Mangansalze in den betreffenden Säuren gelöst.

In einer Auflösung von Mangansalzen gibt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, Schwefelammonium dagegen fällt fleischfarbenes Schwefelmangan, welches an der Luft braun wird. Kali fällt weisses Oxydulhydrat, und kohlensaures Natron weisses kohlensaures Manganoxydul. Das beste Erkennungsmittel des Mangans besteht darin, die betreffende Substanz mit Soda und Salpeter auf Platinblech zusammenzuschmelzen, die geringste Spur Mangan liefert eine grüne Schmelze von mangansaurem Kali.

Bringt man eine Spur einer Manganverbindung in eine Boraxperle, so wird dieselbe violett gefärbt, Glasflüssen wird durch Mangan dieselbe Farbe ertheilt.

Der Braunstein wurde von *Scheele* 1774 als das Oxyd eines eigenthümlichen Metalles erkannt.

Kobalt. $\overset{II}{Co} = 59$.

Vork. Das Kobalt findet sich nicht häufig, meist mit Schwefel und Arsen verbunden als *Speiskobalt* $CoAs_2$, welches sich in Sachsen, in Kurhessen, im Nassauischen findet, und als *Glanzkobalt* CoAsS. Letzteres kommt in sehr schönen Krystallen des regulären Systems bei Tunaberg in Schweden vor. Die Kobalterze enthalten stets etwas Nickel und Eisen.

Darst. und Eigensch. Rein erhält man das Kobalt durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul als ein schwarzes Pulver, welches in sehr hoher Temperatur schmilzt und ein hartes, stahlgraues Metall, das dehnbar ist und hohen Metallglanz zeigt, vom V. G. 8·5, bildet. Es ist sehr strengflüssig, von grosser Festigkeit und magnetisch. In trockner Luft hält es sich sehr gut und läuft in feuchter Luft erst nach längerer Zeit an. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung mit rother Farbe.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet das Kobalt 2 Verbindungen: *Kobaltoxydul* CoO und *Kobaltoxyd* Co_2O_3.

Setzt man zu einer heissen Auflösung eines Kobaltsalzes Kali, so erhält man einen röthlichen Niederschlag, welcher *Kobaltoxydulhydrat* (Kobalthydroxydul) CoH_2O_2 ist. Dieser wird bei starkem Erhitzen unter Luftabschluss

zu Oxydul, welches graugrün ist und durch Wasserstoff oder Kohle in der Glühhitze zu Metall reducirt wird.

Kobaltoxyd Co_2O_3 erhält man durch Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul als schwarzes Pulver, welches mit Salzsäure Chlor entwickelt und sich zu Chlorür löst.

Chlorkobalt $CoCl_2$ wird durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in Salzsäure nach dem Eindampfen in granatrothen Krystallen erhalten $CoCl_2 + 6\,H_2O$, dessen rothe Auflösung in Wasser durch Zusatz von Salzsäure blau wird.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, *Kobaltsulfat* $CoSO_4 + 7\,H_2O$ krystallisirt wie der Eisenvitriol in monoclinen Krystallen von rother Farbe, welche sich in Wasser leicht lösen. Das Salz zersetzt sich in der Glühhitze schwerer, als schwefelsaures Eisenoxydul und Nickeloxydul.

Auf diese Eigenschaft gründet sich die Methode zur Darstellung des schwefelsauren Salzes aus den Kobalterzen. Diese werden, um sie von Schwefel und Arsen zu befreien, fein gepulvert auf dem Heerd eines Flammofens unter Luftzutritt erhitzt, *geröstet,* wobei arsenige und schweflige Säure entweichen und Kobaltoxyd (*Zaffer oder Safflor*) zurückbleibt. Dieses wird mit entwässertem Eisenvitriol und etwas Salpeter gemengt in schmelzendes saures schwefelsaures Kali eingetragen und die Schmelze bis zum Glühen erhitzt, wobei ein Theil der Schwefelsäure entweicht. Aus der erkalteten Masse zieht Wasser nur schwefelsaures Kali und Kobaltoxydul. Auf Zusatz von Sodalösung fällt kohlensaures Kobaltoxydul, welches abfiltrirt, ausgewaschen und in Schwefelsäure gelöst, reines schwefelsaures Kobaltoxydul liefert.

Smalte. Die Hauptanwendung findet das Kobalt zur Darstellung der Smalte. Das Kobaltoxydul färbt Glasflüsse intensiv blau, wovon man sich leicht durch Zusatz eines Kobaltsalzes zu einer Boraxperle überzeugen kann. Die Smalte ist ein durch (etwa 6 pCt.) Kobaltoxydul tief blau gefärbtes und in ein höchst feines Pulver verwandeltes Glas. Dasselbe wird erhalten durch Zusammenschmelzen der abgerösteten Kobalterze mit Quarz und Pottasche. Die Smalte wurde früher häufiger als jetzt zum Bläuen der Wäsche, zum Färben des Papiers, sowie als Anstrichfarbe benutzt, ist aber jetzt durch künstliches Ultramarin verdrängt. In der Glas- und Porcellanmalerei wendet man zur Erzeugung blauer Farben ebenfalls Kobaltverbindungen an.

Die Kobaltverbindungen sind im wasserhaltigen Zustande roth, im wasserfreien blau: Schriftzüge mit einer concentrirten Lösung von Chlorkobalt erscheinen nach dem Trocknen roth, werden durch mässiges Erwärmen blau, beim Liegen in feuchter Luft nach einiger Zeit wieder roth. In den Auflösungen derselben erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, welcher sich in verdünnten Säuren nicht löst; Ammoniak fällt blaues basisches Salz, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit brauner Farbe löst. Kohlensaure Alkalien fällen pfirsichblüthfarbene Niederschläge. Das beste Erkennungsmittel einer selbst sehr kleinen

Menge einer Kobaltverbindung ist die blaue Farbe, welche der Boraxperle dadurch ertheilt wird.

Das Kobalt wurde 1733 von *Brandt* in Schweden entdeckt.

Nickel. $\overset{II}{Ni}$ = 58.

Vork. Das Nickel findet sich gediegen im *Meteoreisen,* sonst nur wie das Kobalt in Verbindung mit Schwefel und Arsen, besonders als *Kupfernickel* NiAs und *Nickelglanz* NiAsS in Hessen, Sachsen, Böhmen, Schweden. Diese Nickelerze enthalten stets Kobalt, wie die Kobalterze nickelhaltig sind.

Bei der Darstellung von Smalte aus abgerösteten Kobalterzen, Sand und Pottasche bildet sich am Boden des Tiegels eine Metallmasse, welche aus Eisen, Arsen, Schwefel und besonders Nickel besteht und als *Kobaltspeise* zur Nickeldarstellung verwandt wird.

Darst. Die Nickelerze werden auf der Sohle eines Flammofens geröstet, wodurch Arsen und Schwefel entweichen, die abgerösteten Massen werden, um sie von Arsen völlig zu befreien, mit dem 3fachen Gewicht Schwefel und etwas Pottasche zusammengeschmolzen, gepulvert und mit Wasser ausgelaugt. Hierbei bleibt arsenfreies Schwefelnickel zurück, während sich Schwefelkalium-Schwefelarsen löst. Das Schwefelnickel wird in Schwefelsäure gelöst, aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff eine möglicher Weise vorhandene Spur Kupfer entfernt und durch kohlensaures Natron kohlensaures Nickeloxydul gefällt. Dasselbe wird ausgewaschen, getrocknet, mit etwas Mehl zu einem festen Teig zusammengeknetet und hieraus würfelförmige Stücke geschnitten, welche getrocknet zwischen Kohlenpulver in grossen Tiegeln durch heftiges Glühen reducirt werden. Das Nickel kommt dann als *Würfelnickel* in den Handel. Ganz rein erhält man es durch Glühen des oxalsauren Nickeloxyduls.

Eigensch. Nickel ist ein weisses, fast stahlfarbenes Metall, welches sich zu Platten und Blechen verarbeiten lässt und hohen Glanz besitzt. Es ist magnetisch, hat das V. G. 8·8 und ist schwer schmelzbar. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich selbst in feuchter Luft sehr gut, in Salz- und Schwefelsäure löst es sich langsam unter Wasserstoffentwickelung, rasch in Salpetersäure zu einer grünen Flüssigkeit.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet Nickel zwei Verbindungen, ein grüngraues *Oxydul* NiO und ein schwarzes *Oxyd* Ni_2O_3. Ersteres wird erhalten, indem man ein lösliches Nickelsalz mit Kali versetzt, wodurch sich *Nickeloxydulhydrat* (Nickelhydroxydul) NiH_2O_2 als grüner Niederschlag ausscheidet, und dieses durch Erhitzen zersetzt. Auch durch Glühen von salpetersaurem Nickeloxydul erhält man diese Verbindung. Das *Nickeloxyd* Ni_2O_3 (auch Nickelsuperoxyd genannt) wird erhalten, indem man durch Wasser, in

welchem Nickeloxydulhydrat vertheilt ist, Chlor leitet. Es ist ein schwarzes Pulver, welches sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung löst.

Nickelchlorür $NiCl_2 + 6\ H_2O$. Durch Auflösen des kohlensauren Nickeloxyduls in Salzsäure, Eindampfen der grünen Lösung erhält man grüne Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und beim Erhitzen unter Verlust des Wassers gelb werden.

Schwefelsaures Nickeloxydul, *Nickelsulfat* $NiSO_4$ wird durch Auflösen des kohlensauren Salzes oder des käuflichen Würfelnickels in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure erhalten. Zwischen 15 und 20° erhält man grüne, rhombische, dem Bittersalz isomorphe Krystalle mit 7 H_2O, bei 30—40° grosse Quadratoktaeder mit 6 H_2O.

Das Nickel wird vorzugsweise zu Münzen und zur Darstellung von *Neusilber,* Argentan, einer Legirung von Kupfer, Zink und Nickel im Verhältniss von ungefähr 3 : 1 : 1 verwandt. Auch überzieht man mit demselben auf galvanischem Wege Eisen, Stahl und andere Metalle, um sie vor dem Oxydiren zu schützen.

Die Nickelsalze sind grün und aus ihren Auflösungen fällt Schwefelammonium schwarzes Schwefelnickel, welches sich in verdünnter Salzsäure nicht löst, Ammoniak fällt grünliches Oxydulhydrat, welches sich in mehr Ammoniak mit blauer Farbe löst, kohlensaures Natron fällt apfelgrünes basisch-kohlensaures Nickeloxydul $NiCO_3, NiH_2O_2$.

Das Nickel wurde 1751 von *Cronstedt* entdeckt.

Uran. $\overset{II}{U} = 120$.

Das Uran findet sich nur selten und stets oxydirt, hauptsächlich als *Uranpecherz,* Uranoxydoxydul U_3O_4 und in einigen anderen seltenen Mineralien. Das Metall ist dem Eisen ähnlich, hat das V. G. 18·4 und wird dargestellt durch Erhitzen des Uranchlorürs mit Kalium.

Mit Sauerstoff bildet das Uran zwei Verbindungen: *Oxydul* UO und *Oxyd* U_2O_3. Ersteres ist ein braunschwarzes Pulver und wird durch Glühen des oxalsauren Uranoxyduls im Wasserstoffstrom erhalteu. Das Uranoxyd ist gelb und wird durch Erhitzen des salpetersauren Uranoxydes auf 250° C. dargestellt. Dasselbe bildet mit Akalien Verbindungen, welche in der Porcellan- und Glasmalerei verwandt werden. Die Uranoxydverbindungen sind durch eine eigenthümlich gelbgrüne Farbe ausgezeichnet. Am besten krystallisirt das salpetersaure Uranoxyd $UNO_4 + 3\ H_2O$. Diese Verbindung stellt man aus dem Uranpecherz dar, indem man dasselbe fein puverisirt, mit Salpetersäure kocht, die Lösung filtrirt, durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Blei u. s. w. fällt, wieder filtrirt und zur Krystallisation eindampft. Aus der Lösung fällt Natronlauge, Uranoxyd-Natron $Na_2U_4O_7$ als gelbes Pulver.

Das Uranoxydul wird als schwarze Farbe in der Porcellanmalerei verwandt.

Das Uran wurde 1789 von *Klaproth* entdeckt.

Zink. $\overset{II}{Zn} = 65$.

Vork. Das Zink findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, gebunden an Schwefel bildet es die *Zinkblende* ZnS, mit Kohlensäure verbunden den *Galmei* oder *Zinkspath* $ZnCO_3$.

Fig. 19.



Gew. Das Zink wird aus Galmei gewonnen, indem dieser zuerst geröstet wird, wobei Wasser und Kohlensäure entweichen. Das geröstete Erz wird zerkleinert und in thönernen Retorten durch Glühen mit Kohle reducirt. Diese Retorten *(Muffeln)* haben meist die in Fig. 19 abgebildete Gestalt. Die vordere Seite hat 2 Oeffnungen, von denen die obere in ein knieförmiges Rohr a b c mündet, welches bei b eine Oeffnung hat. Bei d befindet sich eine Oeffnung, durch welche die Beschickung geschieht und die Rückstände entfernt werden. Die Oeffnung b und d sind während der Erhitzung durch Thonplatten dicht verschlossen, die Retorten liegen zu 20 in einem Ofen ein, so dass nur das Rohr herausragt. Das reducirte Zink ist in der Weissglühhitze flüchtig, die Zinkdämpfe entweichen durch das Rohr a b c und verdichten sich darin zu flüssigem Zink, welches bei c in ein untergesetztes Gefäss tropft und *Tropfzink* genannt wird. Dieses wird in eisernen Kesseln geschmolzen und in Barren gegossen.

Um aus Blende das Zink zu gewinnen, wird dieselbe unter Zusatz von Kalk geröstet. Hierbei bildet sich Zinkoxyd, schweflige Säure und etwas Schwefelsäure, welche durch den Kalk gebunden wird. Aus den gerösteten Massen wird in derselben Weise wie aus dem Galmei das Zink durch Kohle reducirt.

Eigensch. Das Zink ist bläulichweiss, stark metallglänzend, von grossblättrig-krystallinischem Gefüge. Sein V. G. ist 7·1. Bei gewöhnlicher Temperatur und über 200° ist es spröde, zwischen 100 und 150° geschmeidig und dehnbar. Deshalb wird es bei dieser Temperatur zu Blech und Draht ausgewalzt. Es schmilzt bei 400° und ist in der Weissgluth flüchtig. In trockner Luft behält Zink seinen Glanz längere Zeit, in feuchter Luft läuft es an und bedeckt sich mit einer grauen Schicht. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Zinkoxyd. In fein vertheiltem Zustande zersetzt es das reine Wasser merklich, in Säuren löst sich dasselbe unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff um so schneller, je weniger rein es ist. Das chemisch reine Zink löst sich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nur sehr langsam, auf Zusatz eines Tropfens Platinchlorid erfolgt die Auflösung sehr rasch. Auch in warmer Kalilauge löst sich das Zink unter Wasserstoffentwickelung.

Das käufliche Zink enthält stets kleine Mengen anderer Metalle, Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen u. s. w. Zur Darstellung chemisch reinen Zinks wird reines Zinkoxyd mit Kohle destillirt. Das Zink wird besonders als Blech zu Badewannen, Wassereimern, Dachrinnen, zur Dachbedeckung ferner zu Legirungen, zum Guss von Statuen und architektonischen Verzierungen, zu galvanischen Elementen und zu anderen Zwecken verwandt. Auch wird Eisendraht dadurch mit Zink überzogen, dass man denselben in geschmolzenes Zink taucht, nachdem derselbe mit Säuren reingebeizt ist (galvanisirter Eisendraht).

Verbindungen.

Zinkoxyd ZnO. Dasselbe entsteht beim Verbrennen des Zinks in der Luft oder in Sauerstoff als weisser Rauch (Zinkblumen). Beim Glühen des kohlensauren Zinkoxydes hinterbleibt ebenfalls Zinkoxyd. Es ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend gelb wird. In vielen Säuren, sowie in Kalilauge, ist es löslich. In neuerer Zeit wird es durch Verbrennen von Zink in grosser Menge dargestellt und als Anstrichfarbe, *Zinkweiss* benutzt, da dasselbe nicht wie Bleiweiss durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff gelb oder schwarz wird.

Durch Zusetzen von Aetzkali oder Ammoniak zu einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd fällt ein weisser, kleisterartiger Niederschlag, *Zinkoxydhydrat* (Zinkhydroxyd) ZnH_2O_2, welcher in mehr Kali und Ammoniak leicht löslich ist.

Chlorzink $ZnCl_2$. Zink verbindet sich mit Chlor unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist hellgrau, durchscheinend, schmelzbar und flüchtig. In feuchter Luft zerfliesst es rasch, lösst sich in Wasser sehr leicht und wird eine Auflösung dieses Salzes am leichtesten durch Einwirken von Zink auf Salzsäure erhalten.

Schwefelsaures Zinkoxyd, *Zinksulfat, Zinkvitriol, weisser Vitriol* $ZnSO_4 + 7\ H_2O$ entsteht beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen der filtrirten Lösung und Krystallisirenlassen durch Abkühlung. Hierbei bilden sich lange, weisse Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man grosse, wasserhelle, rhombische, dem Bittersalz isomorphe Krystalle. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle das Wasser und bei weiterem Erhitzen zerfällt das Salz in Zinkoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff. Es ist in Wasser sehr leicht löslich ($^{160}/_{100}$ bei 20^0), über 40^0 zersetzt sich die Lösung in ein unlösliches basisches und ein lösliches saures Salz. Zinkvitriol wird zur Darstellung anderer Zinkverbindungen, in der Kattundruckerei und Medicin gebraucht.

Kohlensaures Zinkoxyd, *Zinkcarbonat,* $ZnCO_3$ kommt in der Natur als Zinkspath vor, welcher dem Kalkspath isomorphe Rhomboeder bildet, derb und mit anderen Substanzen verunreinigt bildet es den *Galmei.* Durch Fällen der löslichen Zinksalze mit kohlensaurem Natron erhält man einen weissen, kleisterartigen Niederschlag, welcher basisch kohlensaures Zinkoxyd,

aber von wechselnder Zusammensetzung ist; im Allgemeinen kann man di Zusammensetzung desselben durch die Formel $ZnCO_3$, ZnH_2O_2 ausdrück

Schwefelzink, *Blende* ZnS findet sich in der Natur in glänzende gelblichen bis braunen, halbdurchscheinenden, regulären Krystallen. Schwe und Zink verbinden sich direct nicht, aber aus Zinklösungen fällt Schwef ammonium weisses Schwefelzink.

Die Zinkverbindungen sind giftig, sie erregen schon in kleinen Menge Erbrechen. Die meisten sind in Wasser, alle in Salzsäure löslich. Aus die Lösung fällt Schwefelammonium weisses Schwefelzink, Kali und Ammoni weisses Oxydhydrat, welches sich im Ueberschuss des Alkalis auflöst; kohle saure Alkalien fällen basisch-kohlensaures Zinkoxyd, welches in Ammoni löslich ist.

Der Galmei war schon im Alterthum zur Bereitung von Messing b kannt, ohne dass das Zink daraus dargestellt werden konnte. Der Na Zink findet sich zuerst bei *Paracelsus* (1530), obwohl es schon vor ihm b kannt war. Es werden jährlich etwa 2 Mill. Ctr. Zink gewonnen.

Cadmium. $\overset{II}{Cd} = 112$.

Vork. und Gew. Cadmium kommt in der Natur sehr sparsam, meist n als Beimengung in den Zinkerzen vor. Es destillirt bei der Darstellung d Zinks zugleich mit diesem über und zwar, da es etwas flüchtiger als Zink i sind die ersten Mengen des überdestillirenden Zinks cadmiumhaltig. Dies Zink wird in Salz- oder Schwefelsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff d Cadmium gefällt, das Schwefelcadmium durch Rösten in Oxyd verwand und dieses durch Kohle reducirt. Oder man fällt das Cadmium aus d Lösung durch eingestellte Zinkplatten.

Eigensch. Das Cadmium ist zinnweiss, weich und dehnbar, lässt sic mit dem Messer schneiden und hat das V. G. 8·6. Es behält seinen Gla selbst in feuchter Luft lange, es schmilzt bei 320° und ist flüchtiger als Zink Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu braunem Oxyd. In Schwefel säure, besonders unter Zusatz von etwas Salpetersäure, löst es sich leicht.

Verbindungen.

Cadmiumoxyd CdO entsteht durch Verbrennen des Cadmiums in de Luft oder durch Glühen des kohlensauren Cadmiumoxydes. Es ist ein braunes Pulver, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und weiss wird. In den meisten Säuren löst es sich farblos auf.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd $CdSO_4 + 4\,H_2O$ bildet harte, farb-lose, durchsichtige Krystalle und entsteht durch Auflösen von Cadmium in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure.

Schwefelcadmium CdS wird durch Fällen der Auflösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoff erhalten und bildet

schön orangefarbenes Pulver, welches als Malerfarbe (jaune brillant) anwandt wird.

Die Cadmiumverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben ederschlag, der sich in Schwefelammonium nicht löst, mit kohlensaurem nmon einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen iederschlag.

Das Cadmiummetall wird nur zu leichtflüssigen Legirungen benutzt. s wurde im Jahre 1818 von *Stromeier* in Göttingen und *Hermann* in Schöneeck entdeckt.

Blei. $\overset{II}{Pb} = 207$.

Vork. Das Blei findet sich am häufigsten mit Schwefel verbunden als *chwefelblei, Bleiglanz* PbS, dann als kohlensaures $PbCO_3$ und schwefelsures Bleioxyd $PbSO_4$ und in kleinen Mengen als phosphorsaures Bleioxyd, *'yromorphit* $Pb_3P_2O_8$.

Gew. Das Blei wird fast nur aus Bleiglanz gewonnen. Man verfolgt ur Ausbringung des Bleis zwei verschiedene Wege, welche unter den Namen er *Niederschlagsarbeit* und der *Röstarbeit* bekannt sind:

Die *Niederschlagsarbeit* besteht darin, dass die Bleierze mit *Eisenranalien* (Roheisen, welches durch Eingiessen in fliessendes Wasser gekörnt st) unter Zufügung eines geeigneten Zuschlages in einem Gebläseschachtfen niedergeschmolzen werden. Hierbei verbindet sich der Schwefel des Bleiglanzes mit dem Eisen, es entsteht Schwefeleisen, und Blei wird ausgechieden. Das Schwefeleisen nimmt stets noch Schwefelblei auf und bildet en sogen. *Bleistein.* Dieser und Blei trennen sich in Folge des verschiedenen '. G., beide fliessen von dem Heerde des Ofens in einen seitlich angebrachten 'iegel ab, aus welchem das Blei in Formen gegossen wird. Das so erhaltene ohe, unreine Blei heisst *Werkblei.* Da das Schwefelblei flüchtig ist, so etzen sich in den Kanälen, welche die Produkte der Verbrennung, bevor ie in den Schornstein gelangen, zu passiren haben, Bleiglanzkrystalle ab, die nter dem Namen *bleiischer Ofenbruch* bekannt sind.

Die *Röstarbeit* besteht darin, dass man die gepochten und geschlämmten Erze auf dem Heerde eines in der Mitte vertieften grossen Flammofens ängere Zeit unter Luftzutritt und fortwährendem Umwenden bei anfangenler Rothgluth röstet. Hierbei verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure, as Blei zu Bleioxyd:



$$PbS + 3\,O = PbO + SO_2.$$

Sind ungefähr $^2/_3$ des angewandten Bleiglanzes oxydirt, so wird bei Abchluss der Luft das Feuer verstärkt, wodurch das Bleioxyd auf das unzeretzte Schwefelblei in der Weise einwirkt, dass Blei und schweflige Säure ntstehen:



$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2.$$

Bisweilen bildet sich auch neben Bleioxyd schwefelsaures Bleioxyd, relches in derselben Weise auf das Schwefelblei einwirkt:



$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

Das so erhaltene rohe Blei (*Werkblei*) fliesst durch eine in den Heerd gemachte Rinne ab; es enthält stets kleine Mengen anderer Metalle, Kupfer, Wismuth, Arsen und Antimon, wodurch es härter wird (*Hartblei*). Meist enthält das Blei mehr oder weniger Silber, dieses wird durch Abtreiben gewonnen (siehe Silber). Hierbei erhält man reines Bleioxyd, *Bleiglätte*, welche, durch Kohle reducirt, reines Blei, *Frischblei* liefert.

Eigensch. Das Blei hat auf frischer Schnittfläche eine bläulichgraue Farbe, starken Metallglanz, ist sehr weich und auf Papier abfärbend, es lässt sich zu dünnem Blech auswalzen. Sein V. G. ist 11·4. Es schmilzt bei 335° und ist in der Weissglühhitze flüchtig. An der Luft verliert es seinen Glanz rasch, es läuft an und überzieht sich bald mit einer grauen Schicht. Auch unter Wasser oxydirt es sich, aber doch unter chemisch reinem Wasser sehr viel rascher, als unter Wasser, welches eine Spur kohlensaurer oder schwefelsaurer Salze enthält. Man überzeugt sich hiervon leicht, indem man fein geschabtes Blei mit destillirtem und mit Brunnenwasser übergiesst. In letzterem Wasser bleibt es tagelang blank, während es in ersterem schon nach kurzer Zeit sich mit einer flockigen Schicht von weissem Bleioxydhydrat bedeckt. Deshalb sind auch Bleiröhren zur Leitung von Brunnen- und Quellwasser ohne Nachtheil auf die Gesundheit zu verwenden. Beim Schmelzen an der Luft überzieht es sich rasch mit einer regenbogenfarbigen Schicht, welche später zu gelben Bleioxyd (*Bleiglätte* oder Bleiasche) wird. Schwefelsäure, Salzsäure und andere saure Flüssigkeiten wirken in der Kälte auf Blei nicht ein, weshalb das Blei zu Bleikammern, zu Gefässen für saure Flüssigkeiten, zu Abdampfpfannen für Alaun und Vitriole geeignet ist. Essigsäure löst das Blei bei Luftzutritt auf, weshalb Bleigefässe zur Aufbewahrung saurer Speisen nicht geeignet sind. In verdünnter warmer Salpetersäure löst es sich leicht. Das Blei wird noch zum Dachdecken, Befestigen eiserner Klammern in Stein, zur Anfertigung von Röhren, Kugeln und Schrot verwandt.

Zur Fabrikation des Schrotes verwendet man Blei mit etwa 0·5 pCt. Arsen, wodurch dasselbe mehr kugelförmige Tropfen bildet. Das geschmolzene Blei giesst man durch ein eisernes Sieb (Durchschlag), das mit einer festgedrückten Schicht Bleiglätte ausgekleidet ist, und lässt es von einem etwa 8—15 M. hohen Thurm in ein Bassin mit Wasser fallen. Beim Herabfallen des flüssigen Bleis bilden sich runde Tropfen, welche unterwegs erstarren. Durch Herabrollen auf einer schiefen Ebene sondert man die birnförmigen von den kugeligen Körnern, letztere werden durch Siebe von verschiedener Weite sortirt und in drehbaren Tonnen unter Zugabe von feinem Graphit polirt.

Verbindungen.

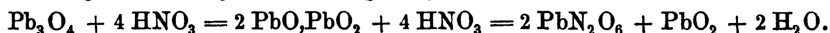
Das Blei bildet mit Sauerstoff 2 Verbindungen: *Bleioxyd* PbO und *Bleisuperoxyd* PbO_2.

Bleioxyd PbO wird durch Schmelzen des Bleis bei Luftzutritt als gelbes oder röthliches Pulver (*Massikot*) erhalten, welches geschmolzen zu einer krystallinisch-strahligen Masse erstarrt (*Bleiglätte*), die pulverisirt

röther wird. Durch Glühen von kohlensaurem und salpetersaurem Bleioxyd im Platintiegel erhält man es in reinem Zustande. Aus der Luft zieht es Kohlensäure und Wasser an, mit Silikaten (Glas, Porcellan) schmilzt es sehr leicht zusammen. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, dagegen löslich in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure. In den Auflösungen bewirkt Kalilauge einen weissen Niederschlag von *Bleioxydhydrat* (Bleihydroxyd) PbH_2O_2, welches sich in mehr Kalilauge leicht löst.

Mennige. Wenn man Bleioxyd unter Zutritt von Luft auf 300 bis 400° erhitzt, so verwandelt es sich in ein rothes Pulver, Mennige Pb_3O_4. Dieselbe wird als Anstrichsfarbe, zu Kitten, zur Darstellung bleihaltiger Gläser u. s. w. verwandt. Beim Glühen entlässt die Mennige Sauerstoff, in gelbes Oxyd übergehend. Mit Salzsäure entwickelt dieselbe Chlor und durch verdünnte Salpetersäure wird sie theilweise zu salpetersaurem Bleioxyd aufgelöst, indem ein chocoladenbraunes Pulver zurückbleibt, welches

Bleisuperoxyd PbO_2 ist. Dieses entwickelt mit Salzsäure Chlor unter Bildung von Chlorblei. Mit schwefliger Säure bildet es weisses, schwefelsaures Bleioxyd und zerfällt beim Erhitzen in Bleioxyd und Sauerstoff. Die Mennige sieht man wegen ihres Verhaltens zu Salpetersäure als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd an:



$$Pb_3O_4 + 4\,HNO_3 = 2\,PbO,PbO_2 + 4\,HNO_3 = 2\,PbN_2O_6 + PbO_2 + 2\,H_2O.$$

Schwefelblei PbS bildet als Mineral den *Bleiglanz,* welcher in grossen, glänzenden Krystallen des regulären Systems vorkommt. Dieselbe Verbindung entsteht beim Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel, auch als schwarzer Niederschlag durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleilösungen.

Chlorblei $PbCl_2$ wird als weisses, krystallinisches Pulver durch Salzsäure oder Chlormetalle aus Bleilösungen gefällt. Es schmilzt leicht und erstarrt zu einer weichen, hornartigen Masse. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in vielem heissen Wasser löst es sich leichter und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Nadeln.

Jodblei PbJ_2 entsteht als schön gelber Niederschlag aus Bleilösungen durch Jodkalium. Es krystallisirt aus der heissen Lösung in vielem Wasser in goldglänzenden Blättchen.

Salpetersaures Bleioxyd (Bleinitrat) PbN_2O_6 bildet weisse, undurchsichtige reguläre Oktaeder, welche sich in Wasser leicht lösen (vergl. S. 65). Es entsteht durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure und wird bei der Darstellung des Bleisuperoxydes als Nebenprodukt erhalten. Man wendet es zur Darstellung gelber und rother Bleifarben an.

Schwefelsaures Bleioxyd, Bleisulfat $PbSO_4$ findet sich in der Natur als *Vitriolblei* in monoclinen Prismen. Künstlich erhält man es aus Bleilösungen durch Schwefelsäure als weissen, unlöslichen Niederschlag.

Kohlensaures Bleioxyd, Bleicarbonat $PbCO_3$ findet sich in der Natur in diamantglänzenden, rhombischen Prismen als *Weissbleierz.* Aus den Blei-

salzlösungen schlagen kohlensaure Alkalien weisses basisches Salz nieder, welches als eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat zu betrachten ist. Dieselbe Verbindung kommt unter dem Namen *Bleiweiss* als Anstrichfarbe in den Handel. Das Bleiweiss wird in grossartigem Maassstabe vorzugsweise nach 3 Methoden dargestellt, welche nur in der Ausführung verschieden, im Princip darin übereinstimmen, dass man basisch-essigsaures Bleioxyd durch Kohlensäure in basisch-kohlensaures Bleioxyd überführt. Das basisch-essigsaure Bleioxyd erhält man entweder aus Blei unter dem Einfluss von Sauerstoff, Wasserdampf und Essigsäure oder aus Bleioxyd und Essigsäure. Nach der ältesten, der *holländischen* Methode werden spiralig aufgerollte Bleiplatten in irdene Töpfe gesteckt, welche auf dem Boden etwas Essig oder saures Bier enthalten und diese, mit einer Bleiplatte lose bedeckt, in Pferdemist eingepackt. Solcher Töpfe stellt man mehrere neben- und übereinander, so dass jeder rings von Pferdemist umgeben ist. Durch die Verwesung des Mistes erhöht sich die Temperatur, das Blei oxydirt sich unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft und bildet mit den Dämpfen der Essigsäure basisch-essigsaures Bleioxyd, welches durch die bei der Fäulniss des Mistes sich bildende Kohlensäure wieder in basisch-kohlensaures Bleioxyd und Essigsäure zerlegt wird. Die freiwerdende Essigsäure verwandelt eine neue Menge Blei in basisch-essigsaures Bleioxyd, welches durch Kohlensäure wieder zersetzt wird, so dass eine grosse Menge Blei durch eine kleine Menge Essigsäure in Bleiweiss übergeführt werden kann. Durch Aufrollen der Bleiplatten erhält man das Bleiweiss in schuppenförmigen Stücken, die unter dem Namen *Schiefer-* oder *Kremserweiss* in den Handel kommen. Die kleineren Theile werden gemahlen und meist in würflige Stücke geformt oder auch als Pulver versandt. Den weniger guten Sorten wird oft gemahlener Schwerspath oder Kreide beigemischt. Da bei dieser Methode die Anwendung des Pferdemistes oft sehr misslich ist, so hat man in neuerer Zeit dieses Verfahren dahin abgeändert, dass man grosse Bleiplatten in ausgepichten Kästen aufhängt, in welchen sich etwas Essig befindet und diese Kästen in geheizte Räume bringt, in welche Kohlensäure geleitet wird.

Nach dem *französischen* Verfahren wird möglichst viel Bleioxyd in Essigsäure gelöst und diese Lösung durch Kohlensäure zersetzt. Das Bleiweiss setzt sich rasch ab und die überstehende Flüssigkeit wird zur Auflösung neuer Mengen von Bleioxyd gebraucht.

In *England* bringt man fein gemahlene Bleiglätte in hölzerne Kästen, besprengt dieselbe mit einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Bleioxyd und leitet Kohlensäure ein. Auch hier zersetzt die Kohlensäure das sich zuerst bildende basisch-essigsaure Bleioxyd.

Das holländische Bleiweiss wird für das beste gehalten, da es am besten deckt. Das Bleiweiss hat im Allgemeinen die Zusammensetzung: $2\,PbCO_3,PbH_2O_2$.

Das *kieselsaure und borsaure Bleioxyd* werden durch Zusammenchmelzen von Bleioxyd mit Kieselsäure und Borsäure als durchsichtige,

glasartige Massen erhalten, welche wesentliche Bestandtheile der optischen Gläser bilden und in der Glas- und Porcellanmalerei ihre Verwendung finden.

In den Auflösungen der Bleisalze bringt Schwefelwasserstoff einen schwarzen, Schwefelsäure einen weissen Niederschlag hervor. Aus einer Bleilösung fällt Zink metallisches Blei in Form baumartig verzweigter, krystallinischer Blättchen: *Bleibaum.* Schmilzt man Bleiverbindungen auf Kohle vor dem Löthrohr mit etwas Soda zusammen, so erhält man dehnbare Metallkörner. Alle Bleiverbindungen sind giftig, schwefelsaures Natron und Schwefelbäder wirken als Gegenmittel.

Das Blei ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, es wurde oft mit dem Zinn verwechselt.

Im Jahre 1862 entdeckten *Lamy* und *Crookes* mit Hülfe der Spectralanalyse ein Metall, welches in seinem chemischen Verhalten dem Blei ähnlich ist. Die Entdecker nannten es *Thallium,* wegen der grünen Linie, welche sein Spectrum zeigt. Es findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Schwefelkiesen und Salzsoolen. Seine Salze färben die Flamme intensiv grün.

Wismuth. $\overset{III}{Bi} = 208$.

Vork. und Gew. Das Wismuth findet sich in der Natur wenig verbreitet, meist gediegen in einem granitähnlichen Gestein eingesprengt. Aus diesem wird es durch *Aussaigern* gewonnen, d. h. das Gestein wird in etwas schräg liegenden, thönernen Röhren erhitzt, wobei das Wismuth schmilzt und am tiefer liegenden Ende abfliesst.

Eigensch. Das Wismuth ist röthlich-weiss, grossblättrig-krystallinisch. Es besitzt starken Metallglanz, ist sehr spröde und hat das V. G. 9·8. Bei 265° schmilzt es, und in der Weissgluth ist es flüchtig. Es krystallisirt in würfelähnlichen Rhomboedern, welche meist bunt angelaufen sind. An der Luft behält es seinen Glanz, überzieht sich aber beim Schmelzen mit einer erst grauen, dann gelben Haut, welche Wismuthoxyd ist. Es löst sich in warmer Salpetersäure auf.

Verbindungen.

Wismuthoxyd Bi_2O_3 ist ein gelbes Pulver, welches durch Glühen des salpetersauren Wismuthoxydes erhalten wird. In Salpetersäure löst es sich leicht, und aus dieser Lösung fällt Wasser weisses, basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

Salpetersaures Wismuthoxyd, *Wismuthnitrat* $BiN_3O_9 = \left.\begin{matrix} Bi \\ 3\,NO_2 \end{matrix}\right\} O_3$.
Löst man Wismuth in warmer Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten weisse, durchsichtige Krystalle aus, die sich nur in Salpetersäure lösen, durch Wasser aber in basisches Salz BiH_2NO_5 und Salpetersäure zersetzt werden. Das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd wird in der Medicin angewandt unter dem Namen Magisterium bismuthi. Setzt man zu einer Auflösung von Wis-

muth in Salpetersäure etwas Kochsalzlösung und dann Wasser, so entsteht ein blendend weisser Niederschlag von basischem Chlorwismuth BiOCl oder $BiCl_3, Bi_2O_3$, welches unter dem Namen *Perlweiss* bekannt ist und als weisse Schminke benutzt wird.

Die Wismuthsalze sind nur in Säuren löslich, ihre Lösung trübt sich mit Wasser und gibt mit Schwefelwasserstoff einen schwarzbraunen Niederschlag.

Das Wismuth wird zu thermoelektrischen Elementen und zur Herstellung leichtflüssiger Legirungen benutzt, es ist schon seit dem 16. Jahrhundert bekannt.

Kupfer. $\overset{II}{Cu} = 63{\cdot}5$.

Vork. Das Kupfer ist eins der verbreitetsten Metalle. Gediegen findet es sich besonders in Sibirien, Nordamerika, China, Japan u. s. w. und krystallisirt in den Formen des regulären Systems. Meist kommt es in Verbindung vor:

Rothkupfererz, Cu_2O findet sich krystallisirt und derb in Sibirien, bei Lyon, Rheinbreitenbach.

Malachit $CuCO_3, CuH_2O_2$ kommt in nierenförmigen, schaligen und strahligen Stücken, am schönsten am Ural und in Australien vor; *Kupferlasur* $2\ CuCO_3, CuH_2O_2$ besonders schön bei Lyon.

Kupferkies $CuFeS_2 = Cu_2S, Fe_2S_3$ ist in Deutschland das wichtigste Kupfererz. *Kupferschiefer* ist ein bituminöser Mergelschiefer, welcher Kupferkies in Lagen oder fein eingesprengt enthält und besonders im Mansfeld'schen vorkommt.

Gew. Aus den oxydischen Erzen wird das Kupfer dadurch gewonnen, dass diese zuerst geröstet werden, um Wasser und Kohlensäure auszutreiben und eingesprengte Schwefelmetalle zu oxydiren; dann schmilzt man sie mit Holzkohle oder Koks unter Zugabe eines geeigneten Zuschlages in einem Gebläseschachtofen nieder. Das hierbei fallende Kupfer ist nicht rein, es enthält noch etwas Schwefel und Eisen und wird *Schwarzkupfer* genannt.

Bei der Verhüttung geschwefelter Kupfererze hat man sowohl auf den Schwefel als auch auf das Eisen Rücksicht zu nehmen. Die Erze werden in offenen Haufen (Stadeln) oder in Schachtöfen geröstet, wodurch dieselben unter Entweichen von schwefliger Säure oxydirt und dann mit kieselsäurereichen Zuschlägen in Schachtöfen mit Kohle niedergeschmolzen werden. Bei dieser ersten Schmelzung (Rohschmelzen) geht, da das Eisen grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat als das Kupfer, dieses aber grössere zum Schwefel als jenes, der grösste Theil des Eisens als Oxydul in die Schlacken, das Kupfer dagegen bildet mit dem rückständigen Schwefel und etwas Eisen eine schwarze Masse, den *Rohstein.* Dieser wird von der Schlacke getrennt, zerschlagen, nochmals geröstet, bis er völlig oxydirt ist, und in gleicher Weise mit einer quarzreichen Schlacke im Schachtofen niedergeschmolzen, wobei

das Eisen in die Schlacke geht und man unreines Kupfer, *Schwarzkupfer* mit etwa 94 pCt. Kupfer erhält.

Das Schwarzkupfer enthält stets noch etwas Schwefel und Eisen; um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, wird es einem oxydirenden Schmelzen unterworfen. Es wird in einem offenen Heerde (*Garheerde*) vor einem Gebläse mit Holzkohlen geschmolzen, wobei vorzugsweise die Verunreinigungen sich oxydiren. Hat das Kupfer den nöthigen Grad von Reinheit erlangt, ist es *gar*, so lässt man es in einen Tiegel ab, giesst etwas Wasser darauf, wodurch es auf der Oberfläche erstarrt. Die erstarrte Scheibe (Rosette) nimmt man ab und erzeugt durch aufgegossenes Wasser eine neue Scheibe. Dieses *Rosettenkupfer* ist sehr rein, es enthält höchstens eine Spur Eisen. Durch sehr geringe Beimischungen werden die Eigenschaften des Kupfers oft wesentlich verändert, namentlich wird dasselbe durch sehr kleine Mengen Kohle und Phosphor spröde und brüchig.

Sehr reines Kupfer erhält man auch aus den sog. *Cementwässern*. Diese sind Eisen- und Kupfervitriol enthaltende Grubenwässer, entstanden durch Verwittern des Kupferkieses und Auslaugen durch das das Gestein durchdringende Wasser. Man legt in die Cementwässer Eisen, wodurch sich Kupfer ausscheidet, während Eisen in die Lösung geht. Dieses Cementkupfer wird geschmolzen und lässt sich sofort durch Walzen in Blech verwandeln.

Eigensch. Das Kupfer hat eine rothe Farbe, lebhaften Metallglanz, das V. G. 8·9 und ist sehr geschmeidig und dehnbar. Es schmilzt bei 1050°, im flüssigen Zustande nimmt es Sauerstoff auf, entlässt ihn aber wieder beim Erstarren, es spratzt. In trockener Luft ist es unveränderlich, in feuchter, namentlich kohlensäurehaltiger Luft, bedeckt es sich mit einer rothen, braunen und endlich grünen Schicht, welches Verhalten auch die kupferhaltigen Legirungen zeigen. Man nennt diesen grünen Ueberzug aerugo nobilis oder *Patina*, fälschlich Grünspan; derselbe ist basisch-kohlensaures Kupferoxyd. Beim Glühen an der Luft läuft es bunt an, überzieht sich mit rothem Kupferoxydul und wird dann schwarz von Kupferoxyd. In Salpetersäure und siedender Schwefelsäure ist es löslich. Andere Säuren, auch Essigsäure, greifen es nur bei Zutritt von Luft an, weshalb saure Speisen in kupfernen Gefässen nicht ohne Nachtheil für die Gesundheit aufbewahrt werden dürfen.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet das Kupfer zwei Verbindungen: *Kupferoxydul* Cu_2O und *Kupferoxyd* CuO.

Kupferoxydul Cu_2O. Dasselbe findet sich in der Natur in regulären Krystallen als Rothkupfererz. Künstlich erhält man es als rothes Pulver, indem man 1 Th. Kupfervitriol, 1 ½ Th. Seignettesalz und 2 Th. Rohrzucker mit 12 Th Wasser bis zum Kochen erhitzt und dann 1 ½ Th. Aetznatron in Wasser gelöst zusetzt. Hierbei scheidet sich das Kupferoxydul als rothes Pulver ab. Dasselbe hält sich an der Luft gut, wird durch Schwefelsäure

unter Ausscheidung von Kupfer in Oxydsalz verwandelt, mit Salzsäure bildet es weisses Chlorür CuCl, welches sich in mehr Salzsäure farblos löst. Das Kupferoxydul färbt das Glas roth und wird in der Glas- und Porcellanmalerei verwandt.

Kupferoxyd CuO. Beim Glühen an der Luft bedeckt sich das Kupfer zuerst mit rothem Oxydul, dann mit schwarzem Oxyd. Man erhält es gewöhnlich durch Glühen des salpetersauren oder kohlensauren Kupferoxydes. Es bildet ein schwarzes Pulver, das durch organische Substanzen, Kohle und Wasserstoff, leicht in der Glühhitze zu Metall reducirt wird und löst sich in Säuren leicht mit grüner oder blauer, in Ammoniak mit himmelblauer Farbe. Aus den Auflösungen der Kupfersalze fällt Kali blaugrünes *Kupferoxydhydrat* (Kupferhydroxyd) CuH_2O_2, welches schon in der Siedehitze Wasser verliert und zu schwarzem Oxyd wird. Das Kupferoxyd färbt Glasflüsse grün.

Das Kupfer bildet zwei den Sauerstoffverbindungen entsprechende Schwefelverbindungen, von denen das *Kupfersulfür* Cu_2S durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Kupfer mit 3 Th. Schwefel als schwarze, leicht schmelzbare Masse erhalten wird. Das *Kupfersulfid* CuS erhält man durch Schwefelwasserstoff aus einer Kupferoxydlösung als schwarzen Niederschlag, der in der Glühhitze die Hälfte des Schwefels verliert und zu Sulfür wird. Das Sulfid oxydirt sich rasch an der Luft zu schwefelsaurem Kupferoxyd.

Von den beiden Chlorverbindungen, dem *Kupferchlorür* CuCl und *Kupferchlorid* $CuCl_2$, entsteht die letztere durch Auflösen von Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd in Salzsäure. Aus der sehr concentrirten Lösung krystallisiren grüne Nadeln $CuCl_2 + 2\ H_2O$, welche an der Luft zerfliessen und in Wasser sehr leicht löslich sind. Die concentrirte Lösung ist grün, die verdünnte blau. Durch vorsichtiges Erhitzen entweicht das Wasser, und es bleibt die wasserfreie Verbindung als braune Masse zurück.

Schwefelsaures Kupferoxyd, *Kupfersulfat, Kupfer- oder blauer Vitriol.* $CuSO_4 + 5\ H_2O$. Dasselbe findet sich mit Eisenvitriol verunreinigt in den sog. Cementwässern. Rein wird es erhalten durch Kochen von fein zertheiltem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich schweflige Säure als Nebenprodukt entwickelt (vergl. S. 31), oder man lässt über Kupferdrehspäne heisse verdünnte Schwefelsäure wiederholt in kleiner Menge hinrieseln. Durch die Einwirkung der Luft und der Schwefelsäure bildet sich Kupfervitriol. Durch Rösten von Schwefelkupfer, welches man durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf erhält, stellt man grosse Mengen des Salzes dar. In derselben Weise erhält man aus Kupferkies diese Verbindung jedoch verunreinigt durch Eisenvitriol.

Der Kupfervitriol bildet blaue, trikline Krystalle, welche sich in Wasser leicht ($^{22}/_{100}$ bei 20°) lösen, in warmer Luft oberflächlich etwas verwittern, durch Erhitzen auf 200° zu einer grauweissen, wasserfreien Masse werden, welche sich beim Glühen in Kupferoxyd und Schwefelsäureanhydrit zersetzt. Der entwässerte Kupfervitriol zieht rasch Wasser aus der Luft an und wird

dadurch blau. Der Kupfervitriol wird in der Galvanoplastik, zu Daniell'schen Säulen, zur Darstellung blauer und grüner Anstrichfarben, sowie in der Färberei und Druckerei angewandt. Für letzteren Zweck stellt man oft ein Gemisch von Eisen- und Kupfervitriol her. Aus einer gemischten Lösung beider Verbindungen bilden sich Krystalle, welche beide Salze enthalten und die Krystallform des einen oder andern Salzes annehmen, je nachdem dieses oder jenes vorwiegt. Eisen-, Zink- und Kupfervitriol krystalliren in jedem Verhältniss zusammen (*gemischter Vitriol).*

Vermischt man eine Auflösung äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali oder Ammon, so erhält man gut krystallisirende Doppelsalze von der Zusammensetzung:



$$K_2SO_4, CuSO_4 + 6H_2O \text{ oder } Am_2SO_4, CuSO_4 + 6H_2O.$$

Salpetersaures Kupferoxyd, Kupfernitrat $CuN_2O_6 + 3H_2O$ erhält man durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abkühlen der stark eingedampften Lösung in dunkelblauen, zerfliesslichen Krystallen, welche beim Erhitzen sich zersetzen und Kupferoxyd hinterlassen.

Kohlensaures Kupferoxyd ist nur in Verbindung mit Kupferoxydhydrat als basisches Salz bekannt. Dasselbe findet sich in der Natur als *Malachit* $CuCO_3, CuH_2O_2$ und *Kupferlasur* $2CuCO_3, CuH_2O_2$. Der grüne Niederschlag, welchen kohlensaures Natron in einer Auflösung von Kupfervitriol hervorbringt, ist $CuCO_3$, CuH_2O_2, also von der Zusammensetzung des Malachits. Derselbe wird als Malerfarbe (Bremer oder Braunschweiger Grün) angewandt. Auch der grüne Ueberzug (*Patina*), welcher sich auf kupferhaltigen Statuen bildet, ist im Wesentlichen diese Verbindung.

Legirungen. Mit anderen Metallen lässt sich das Kupfer leicht zusammenschmelzen, es bildet damit einige ausgezeichnete Legirungen, von denen die wichtigsten das Messing und das Neusilber sind.

Das *Messing* (Gelbguss) besteht aus ungefähr 30 Thl. Zink und 70 Thl. Kupfer. Beide Metalle lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, mit abnehmendem Zinkgehalt wird die Farbe dunkler und mehr röthlich. Das Messing ist nur in der Kälte hämmerbar und dehnbar, in der Wärme ist es brüchig. Es ist von rein gelber Farbe, sehr politurfähig, oxydirt sich wenig, ist hart und lässt sich leicht schmelzen. Beim Erstarren ist es weniger blasig als Kupfer, eignet sich deshalb zum Giessen besser als dieses. Ein Zusatz von 1—2 pCt. Blei macht das Messing zur Bearbeitung auf der Drehbank sowie mit der Feile geeigneter. Das Messing wurde viel früher, als man das Zink kannte, aus Kupfer, Galmei und Kohle dargestellt.

Dem Messing ähnliche Legirungen sind: *Tombak,* aus 85 Thl. Kupfer und 15 Thl. Zink bestehend, *unächtes Blattgold* 87 Thl. Kupfer, 13 Thl. Zink. Solche, dem Gold ähnliche Legirungen kommen unter sehr verschiedenen Namen in den Handel: Prinzmetall, Similor, Manheimer Gold und anderen.

Das *Neusilber* (Argentan) ist eine Legirung, die im Durchschnitt aus 60 Thl. Kupfer, 20 Thl. Zink und 20 Thl. Nickel besteht. Dasselbe ist von

silberweisser Farbe, sehr politurfähig, hält sich an der Luft um so besser, je mehr Nickel es enthält. Das Neusilber wird in neuerer Zeit galvanisch versilbert zu Theeservicen, Gabeln, Löffeln und anderen Geräthen verarbeitet und unter dem Namen Chinasilber, Alpaka, Alfenide u. s. w. in den Handel gebracht. *Aluminiumbronce* besteht aus 90 Thl. Kupfer und 10 Thl. Aluminium, ist sehr hart und von goldähnlichem Ansehen. Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus 75 Thl. Kupfer und 25 Thl. Nickel, die Kupfermünzen aus 95 Thl. Kupfer, 4 Thl. Zinn und 1 Thl. Zink.

Die meisten Kupferverbindungen sind blau oder grün, sie lösen sich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe auf; aus ihren Auflösungen fällt Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelkupfer, kohlensaures Ammon einen grünlichen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit blauer Farbe löst. Blutlaugensalz bewirkt selbst in sehr verdünnten Kupferlösungen einen rothen Niederschlag oder doch eine rothe Färbung der Flüssigkeit. Zink und Eisen fällen das Kupfer als rothe, schwammige Masse. Die Boraxperle wird durch Kupferoxydverbindungen grün gefärbt, reducirt man durch sehr wenig zugesetztes Zinn die Oxydverbindung zu Oxydul, so wird die Perle roth.

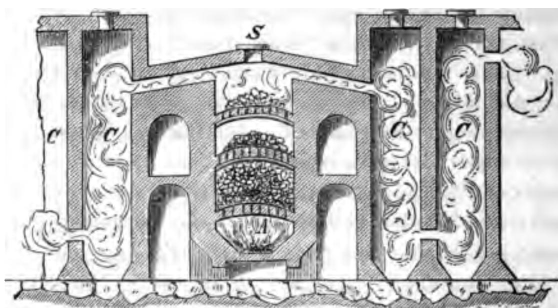
Das Kupfer ist eins der am längsten bekannten Metalle. Im Alterthum wurde es vorzugsweise aus Cypern (χυπρος) bezogen, woher auch sein Name stammt. Es werden jährlich gegen 1½ Mill. Ctr. Kupfer gewonnen.

Quecksilber. $\overset{II}{Hg} = 200$.

Vork. Das Quecksilber kommt in der Natur meist in Verbindung mit Schwefel als *Zinnober* HgS vor. Dieser findet sich bei Idria in Krain, Almaden in Spanien, in Rheinbaiern, Californien und China.

Gew. Man gewinnt das Quecksilber aus dem Zinnober dadurch, dass man denselben in thönernen Retorten entweder mit Kalk (wodurch Schwefel-

Fig. 20.



calcium, schwefelsaurer Kalk und Quecksilber gebildet wird,) oder mit Eisenhammerschlag (wodurch Schwefeleisen und schweflige Säure entsteht) erhitzt. In Idria wird der Zinnober durch Rösten in Etageöfen mit Condensationskammern zersetzt. Fig. 20 zeigt einen Durchschnitt dieses Ofens.

S ist ein Schachtofen, welcher durch 3 durchbrochene Gewölbe der Höhe nach getheilt ist. Auf diese Gewölbe wird das Erz gebracht, auf das obere die Abfälle, der Gruss, in thönernen Schalen. Die Feuerung A erhitzt das Erz, und es wird durch die gleichzeitig mit den Producten der Verbrennung einströmende Luft der Schwefel zu schwefliger Säure verbrannt, während Quecksilber als Dampf mit den übrigen Gasen und Dämpfen durch eine Reihe von Kammern C geht, in denen dasselbe condensirt wird. Zur Herstellung des Luftzuges ist am Ende der Kammern ein Schornstein angebracht.

Das so erhaltene Quecksilber wird zur Entfernung der mechanischen Verunreinigungen durch grobe Leinwand oder Leder gepresst. Um es von Zink, Blei, Kupfer u. s. w. zu reinigen, welche selbst in kleiner Menge die Eigenschaften des Quecksilbers verändern, übergiesst man es mit etwas verdünnter Salpetersäure und lässt es unter häufigem Umrühren einige Tage stehen. Das sich zuerst bildende salpetersaure Quecksilberoxydul wird durch die anderen Metalle wieder zersetzt. Man verdampft die überstehende Flüssigkeit zur Trockne und giesst das warme Quecksilber durch eine spitze Papiertüte, welche unten ein feines Loch hat.

Eigensch. Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es erstarrt bei — 40° zu einem weissen, silberähnlichen Körper, welcher dehnbar und hämmerbar ist. Es ist silberweiss, besitzt hohen Metallglanz, den es weder in trockener noch feuchter Luft verliert. Bei 0° hat es das V. G. 13·59. Schon bei gewöhnlicher Temperatnr verdampft es merklich, es siedet bei 360° und destillirt unverändert über. Erhitzt man das Quecksilber längere Zeit bis nahe zum Siedepunkte bei Luftzutritt, so überzieht es sich mit einer rothen Schicht von Quecksilberoxyd. Auch mit Chlor, Jod und Schwefel verbindet es sich direkt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf dasselbe ein, in Salpetersäure und siedender, concentrirter Schwefelsäure löst es sich.

Das Quecksilber wird zu Barometern, Thermometern, zum Belegen der Spiegel, zur Feuervergoldung, zum Auffangen gewisser Gase und vielen anderen Zwecken benutzt.

Verbindungen.

Das Quecksilber bildet 2 Sauerstoffverbindungen, welchen 2 Schwefel-, Chlor- und Jodverbindungen entsprechen:

Quecksilberoxydul Hg_2O. Dasselbe wird durch Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Kali als schwarzes Pulver erhalten, welches sich schon in gelinder Wärme und im Sonnenlicht in Oxyd und Quecksilber zersetzt.

Quecksilberoxyd HgO bildet sich durch anhaltendes Erhitzen des Quecksilbers bis nahe zu seinem Siedepunkt bei Luftzutritt oder durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxyds. Es ist ein rothes, krystallinisches Pulver. Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd Kali, so erhält man das Oxyd als gelbes, amorphes

Pulver. Das Quecksilberoxyd zerlegt sich in der Rothgluth in Quecksilber und Sauerstoff, es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, besitzt einen widrig-metallischen Geschmack. In Salpetersäure und Salzsäure löst es sich leicht und wird in der Medicin (als rother Präcipitat) angewandt.

Quecksilberchlorür, Calomel HgCl wird als weisses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalz und Salzsäure. Es lässt sich zu einer strahlig-krystallinischen Masse sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Durch kochende Salz- und Salpetersäure wird es zu Chlorid aufgelöst, durch Kali oder Ammoniak wird es schwarz. Man erhält es auch durch Zusammenreiben von 3 Thl. schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit 2 Thl. Quecksilber und 2 Thl. Kochsalz und nachheriger Sublimation. Es ist eins der wichtigsten Arzneimittel.

Quecksilberchlorid, Aetzender Sublimat $HgCl_2$ wird auf nassem Wege durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten, auf trockenem Wege stellt man es durch Sublimiren von 2 Thl. schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit 1 Thl. Kochsalz dar. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus der warmgesättigten Lösung in weissen, wasserfreien Nadeln. In der Hitze schmilzt es und siedet bei 300°. Es ist eins der heftigsten Gifte und wird zum Conserviren organischer Stoffe, sowie als Medicament benutzt.

Durch Jodkalium fällt aus Quecksilberoxydullösungen ein gelbgrüner Niederschlag von *Quecksilberjodür* HgJ, aus Quecksilberoxydlösungen ein scharlachrother Niederschlag von *Quecksilberjodid* HgJ_2, welches sich in mehr Jodkalium sowie in Alkohol löst. Beim Erhitzen sublimirt die Verbindung und bildet gelbe Krystalle, welche durch Reiben wieder roth werden.

Quecksilbersulfür Hg_2S fällt aus Quecksilberoxydullösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag, der sich sehr leicht in Sulfid und Quecksilber zersetzt.

Quecksilbersulfid HgS findet sich als Zinnober in der Natur. Die Bestandtheile vereinigen sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu einem schwarzen Körper, der durch Sublimiren rothen, künstlichen Zinnober bildet. Auch auf nassem Wege wird Zinnober dargestellt, indem man das schwarze, durch Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber erhaltene Pulver mit Kalilauge in der Wärme längere Zeit behandelt. Der künstlich dargestellte Zinnober hat eine lebhafter rothe Farbe als der natürliche und wird unter dem Namen chinesischer Zinnober oder Vermillon als Malerfarbe, zum Färben des Siegellacks u. s. w. benutzt.

Das Schwefelquecksilber lässt sich bei Abschluss der Luft sublimiren; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme unter Entweichen von schwefliger Säure. Wasser, Alkohol, verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure wirken selbst in der Siedehitze nicht auf dasselbe ein. Durch Königswasser wird es oxydirt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Merkuronitrat $Hg_2N_2O_6$ bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in nicht überschüssiger Salpetersäure,

krystallisirt aus der warmen Lösung in weissen, zwei- und eingliedrigen Krystallen, welche sich mit vielem Wasser in ein basisches und ein saures Salz zerlegen. Das Salz wird zur Darstellung anderer Quecksilberoxydulverbindungen, so wie in der Hutfabrikation zum Beizen der Hasenhaare verwandt.

Durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger, heisser Salpetersäure erhält man eine Lösung von *salpetersaurem Quecksilberoxyd* (Merkurinitrat) HgN_2O_6, welches nur schwer krystallisirt, durch vieles Wasser zersetzt wird und beim vorsichtigen Erhitzen Quecksilberoxyd hinterlässt.

Wenn man zu einer Quecksilberlösung Ammoniak setzt, so erhält man Niederschläge, welche Ammoniak enthalten, sogenannte Amidverbindungen. Dieselben sind als Ammoniakverbindungen zu betrachten, in welchen der Wasserstoff zum Theil durch Quecksilber ersetzt ist. Fügt man zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid Ammoniak, so erhält man einen weissen Niederschlag, der unter dem Namen *weisser Präcipitat* als Arzneimittel angewandt wird. Derselbe hat die Zusammensetzung $NHgH_2Cl$, er ist also Salmiak, in welchem Wasserstoff durch das zweiwerthige Quecksilberatom ersetzt ist. Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul Ammoniak, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der in der Pharmacie unter dem Namen Mercurius solubilis Hahnemanni bekannt ist, aber je nach der Concentration und Temperatur der angewandten Lösungen eine veränderliche Zusammensetzung zeigt; auch dieser ist als ein Substitutionsprodukt zu betrachten.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, *Merkurisulfat* $HgSO_4$ ist ein weisses, in Wasser schwerlösliches Salz, welches durch Erhitzen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird.

Das Quecksilber löst viele Metalle auf, es verbindet sich mit denselben zu sog. *Amalgamen.* 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink und 2 Thl. Quecksilber bilden das *Kienmeier'*sche *Amalgam,* welches zum Bestreichen der Reibzeuge der Elektrisirmaschinen dient. Gold und Silber amalgamiren sich leicht und dienen diese Amalgame zur Vergoldung und Versilberung auf trockenem Wege.

Das Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel.

Die Quecksilbersalze sind meist farblos, sie geben, mit trockener Soda und Kohle in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt, einen Spiegel von Quecksilber; in den Auflösungen derselben wird ein blankes Kupferstäbchen weiss, es amalgamirt sich, beim Glühen verschwindet die weisse Farbe, indem das Quecksilber sich verflüchtigt. Die *Quecksilberoxydulverbindungen* geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der durch Ammoniak geschwärzt wird. Die *Oxydverbindungen* geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Kali einen gelben und mit Salzsäure keinen Niederschlag.

Die löslichen Quecksilberverbindungen besitzen einen höchst unangenehmen, ätzenden Geschmack und sind sehr giftig. Eiweiss erweist sich als Gegenmittel. Das Quecksilber war schon im Alterthum bekannt und ist

sein Name aus *quick*, lebendig, beweglich, und Silber entstanden. Es werden jährlich gegen 85000 Ctr. Quecksilber gewonnen, von denen Californien allein über 56000 Ctr. liefert.

Silber. $\overset{|}{Ag} = 108$.

Vork. Dasselbe findet sich gediegen in draht-, haar- und baumförmigen Massen in Sachsen, Sibirien, Mexico u. s. w. Mit Schwefel und andern Elementen verbunden findet es sich als *Glaserz* Ag_2S, *Rothgültigerz* $3 Ag_2S,Sb_2S_3$ oder $3 Ag_2S,As_2S_3$. Ausser diesen sind eine grosse Anzahl anderer geschwefelter Erze, wie Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies häufig silberhaltig.

Gew. Das älteste Verfahren der Silbergewinnung aus den kupfer-, eisen-, schwefel-, antimon- und arsenhaltigen Silbererzen ist das *Amalgamationsverfahren.* Die silberhaltigen Erze werden fein gepocht, geschlämmt und in einem Flammofen unter Zusatz von etwa 10 pCt. Kochsalz geröstet. Hierbei entweichen Schwefel, Arsen, Antimon als schweflige, arsenige und antimonige Säure, während die Metalle als Chlormetalle zurückbleiben und sich schwefelsaures Natron bildet. Die gerösteten Massen, die im Wesentlichen Chlorsilber, Kupferchlorid und Eisenchlorid enthalten, werden sehr fein gemahlen und mit Wasser und granulirtem Eisen in Fässer gebracht und diese längere Zeit um ihre Achse gedreht. Hierbei kommt das Eisen mit allen Theilen der Erze in innige Berührung und reducirt das Chlorsilber und Chlorkupfer zu Metall, das Eisenchlorid zu Chlorür. Ist dieser Process beendet, so setzt man Quecksilber zu und dreht die Fässer nochmals längere Zeit um, wodurch Silber und Kupfer vom Quecksilber aufgelöst werden. Das flüssige Amalgam sammelt sich unten an und wird abgelassen; nach einiger Zeit scheidet sich ein festes, silberreiches von einem flüssigen, silberarmen Amalgam ab. Letzteres wird zur Amalgamation einer neuen Quantität Silber benutzt, während aus ersterem durch Destillation in thönernen Retorten ein unreines Silber erhalten wird. Diese Destillation geschah früher in eigenthümlich construirten Oefen, in welchen das Amalgam sich auf Tellern befand, weshalb der Name *Tellersilber* noch jetzt für das unreine Silber gebräuchlich ist.

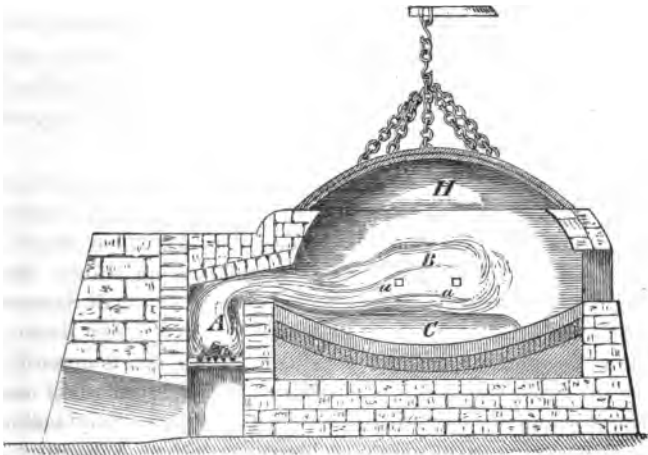
In neuerer Zeit ist fast überall an die Stelle dieses Verfahrens der *Extraktionsprocess* getreten, der nach seinem Erfinder auch das *Augustin'*sche Verfahren heisst. Dieses beruht auf der Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter warmer Kochsalzlösung. Die Erze werden wie bei dem vorigen Verfahren durch Rösten mit Kochsalz vorbereitet. Das Röstprodukt wird in grossen Bottichen mit warmer Kochsalzlösung ausgelaugt, und aus dieser Lösung durch eingestelltes Kupfer schwammförmiges Silber gefällt, welches alsdann ausgewaschen und verschmolzen wird.

Ein anderes Verfahren ist unter dem Namen des *Ziervogel'*schen bekannt. Hiernach werden die Erze ohne Zusatz von Kochsalz vorsichtig geröstet, wodurch die Metalle in schwefelsaure Salze übergeführt werden. Bei

steigender Hitze zersetzt sich zuerst das schwefelsaure Eisenoxydul, dann erst das schwefelsaure Kupferoxyd und bei noch höherer Temperatur das schwefelsaure Silberoxyd. Ist die Temperatur bis zur anfangenden Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxydes gesteigert, so hört man mit Erhitzen auf, die geröstete Masse wird mit warmem Wasser ausgelaugt, wodurch man eine Auflösung von Kupfervitriol und Silbervitriol erhält, aus der das Silber durch Kupfer gefällt wird.

Aus dem silberhaltigen Blei, dem Werkblei, wird namentlich in Deutschland das Silber durch *Abtreiben* gewonnen. Dieses beruht darauf, dass das Blei beim Schmelzen unter Luftzutritt sich oxydirt, während das Silber zurückbleibt. Das Abtreiben des Silbers wird in dem Fig. 21 abgebildeten *Treibheerd,* einem Gebläse - Flammofen, ausgeführt. Derselbe besteht aus der Feuerung A, dem runden, muldenförmig vertieften Heerde B, welcher

Fig. 21.



durch eine bewegliche Haube H von Eisenblech bedeckt ist, welche im Innern mit Thon ausgekleidet ist. Der Boden des Heerdes besteht aus Schichten von Mergel und ausgelaugter Asche. Das Blei C wird eingesetzt, geschmolzen und durch die bei a mündenden Gebläse oxydirt. Die Oxydschicht, die *Glätte, Bleiglätte,* schmilzt und fliesst durch eine in den lockeren Heerd gemachte Rinne ab. In den ersten Mengen der Bleiglätte sind die das Blei verunreinigenden, oxydirbaren Metalle, wie Kupfer, Antimon, Wismuth u. s. w. als Oxyde enthalten, wodurch die Glätte grau gefärbt wird. Diese unreine Glätte wird besonders gesammelt und führt den Namen *Gekrätz, Unart.* Aus der reinen Glätte wird später durch Reduction mit Kohle reines Blei, *Frischblei,* dargestellt. Ist alles Blei oxydirt, so berstet die geschmolzene Oxydschicht und das metallische Silber blickt durch *(Blicksilber).*

Aus dem Werkblei wird das Silber auch dadurch gewonnen, dass man dasselbe mit etwa 5 pCt. Zink zusammenschmilzt und nach gehörigem Um-

rühren so lange stehen lässt, bis sich das Zink oben abgeschieden hat. Das Zink bildet mit Blei keine Legirung, nimmt aber aus demselben alles Silber auf. Silber und Zink werden durch Abdestilliren oder Oxydiren des letzteren durch überhitzten Wasserdampf getrennt.

Bisweilen ist das Werkblei so arm an Silber, dass die Kosten des Abtreibens durch das erhaltene Silber nicht gedeckt werden; um auch aus solchem silberarmen Blei das Silber noch zu gewinnen, wird dasselbe einem vorbereitenden Verfahren unterworfen, welches nach seinem Erfinder das *Pattinson*'sche Verfahren genannt wird. Dieses beruht darauf, dass aus geschmolzenem, silberarmen Blei bei langsamem Abkühlen zuerst silberärmeres Blei erstarrt, während silberreicheres Blei geschmolzen bleibt. Das Blei wird in eisernen Töpfen geschmolzen und $^1/_3$ desselben erstarren gelassen, dieses wird abgeschöpft und in einen zweiten Topf gebracht, in diesem geschmolzen und auf dieselbe Weise behandelt. Das flüssig bebliebene Blei wird in den vorhergehenden, das festgewordene in den folgenden Topf geschöpft, so dass man schliesslich in dem letzten Topf reines Blei, im ersten dagegen so sehr angereichertes Blei erhält, dass dieses die Kosten des Abtreibens und des ganzen Verfahrens deckt.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene rohe Silber wird durch *Feinbrennen* gereinigt. Dieses geschieht durch eine Art Abtreiben, indem das unreine Silber mit der 10—20 fachen Menge Blei zusammengeschmolzen und nun abgetrieben wird, wobei reines Silber zurückbleibt.

Eigensch. Das reine Silber (*Feinsilber*) ist reinweiss und hat unter allen Metallen den stärksten Glanz. Es ist sehr geschmeidig und dehnbar, lässt sich zu Blättchen von $^1/_{5000}$ Mm. Dicke ausschlagen und hat das V. G. 10·5. Es ist sehr weich, ein Zusatz von Kupfer erhöht seine Härte. Das Silber schmilzt bei 1000° und absorbirt im geschmolzenen Zustande Sauerstoff, den es beim Erstarren wieder entlässt: es *spratzt*. Weder in der Hitze noch bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich das Silber mit Sauerstoff, es hält sich an der Luft vollkommen blank, nur Schwefelwasserstoff wirkt darauf ein, es läuft in schwefelwasserstoffhaltiger Luft gelb an. Salpetersäure und kochende, concentrirte Schwefelsäure lösen das Silber, Salzsäure ist ohne Einwirkung auf dasselbe.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet das Silber 3 Verbindungen: *Silberoxydul* Ag_4O, *Silberoxyd* Ag_2O und *Silbersuperoxyd* AgO.

Silberoxyd Ag_2O ist ein schwarzes Pulver, welches in höherer Temperatur und im Sonnenlicht in seine Bestandtheile zerfällt. Es wird erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd durch Kali fällt. Uebergiesst man dasselbe mit Ammoniak, oder setzt man zu einer ammoniakalischen Silberlösung Kali, so erhält man eine Verbindung von Silberoxyd mit Ammoniak, welche im trockenen Zustande durch sehr gelinden Druck oder Stoss explodirt und *Berthollet's Knallsilber* bildet.

Silbersuperoxyd AgO scheidet sich als schwarze Masse bei der Elektrolyse von salpetersaurem Silberoxyd am positiven Pol aus.

Salpetersaures Silberoxyd, Silbernitrat $AgNO_3$. Silber löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd auf, und aus der stark eingedampften Lösung scheiden sich beim Erkalten durchsichtige, farblose, rhombische Tafeln des wasserfreien Salzes aus. Bei gelindem Erhitzen schmilzt das Salz und wird, in Stängelchen gegossen, als *Höllenstein* in der Medicin zum Aetzen verwandt. Es löst sich sehr leicht in Wasser ($^{100}/_{100}$), die Lösung hält sich vollkommen klar und farblos, wenn dieselbe frei von organischen Stoffen, wie Staub u. s. w. ist, sie schwärzt sich aber bei deren Gegenwart, besonders rasch im Licht. Alle organischen Stoffe werden durch die Lösung geschwärzt durch Ausscheidung von metallischem Silber, weshalb die Lösung zum Zeichnen der Wäsche (unauslöschliche Dinte) angewandt wird. Es ist das gewöhnlichste Silbersalz und aus demselben werden die andern Silbersalze dargestellt. Um dasselbe aus kupferhaltigem Silber zu erhalten, wird dieses in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und vorsichtig erhitzt, bis die grünblaue Farbe verschwunden ist und die Masse vollkommen schwarz erscheint. Es wird nämlich das salpetersaure Kupferoxyd bei viel niedrigerer Temperatur in Kupferoxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt, als das Silbersalz. Dieses wird von dem Kupferoxyd durch Wasser getrennt.

Das **schwefelsaure Silberoxyd,** Sibersulfat Ag_2SO_4 wird beim Auflösen von Silber in concentrirter, kochender Schwefelsäure (unter Entwickelung von schwefliger Säure) erhalten, es ist in Wasser schwer löslich.

Chlorsilber AgCl findet sich in Mexiko in kleiner Menge als Hornsilber. Aus der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd fällen Salzsäure oder Chlormetalle die Verbindung als weissen, käsigen Niederschlag, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, sich aber in Ammoniak oder unterschwefligsaurem Natron leicht löst. Das Chlorsilber schmilzt bei 260^0 und erstarrt zu einer weichen, hornartigen Masse. Mit Wasser übergossen wird das Chlorsilber durch Zink leicht zu Metall reducirt. Im Lichte wird dasselbe violett, dann schwarz, welche Veränderung namentlich rasch bei Gegenwart organischer Substanzen vor sich geht. Taucht man ungeleimtes Papier in eine Kochsalzlösung und dann in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so ist das Papier mit Chlorsilber durchzogen und schwärzt sich am Licht sehr rasch.

Durch Bromkalium und Jodkalium entstehen in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ähnliche Niederschläge von *Brom-* und *Jodsilber* AgBr und AgJ, welche in unterschwefligsaurem Natron leicht, in Ammoniak aber schwer oder gar nicht löslich sind. Auch diese Verbindungen verändern sich im Licht und wird von dieser Eigenschaft in der Photographie eine ausgedehnte Anwendung gemacht.

Schwefelsilber Ag_2S. Beide Elemente vereinigen sich direkt, ebenso fällt diese Verbindung durch Schwefelwasserstoff aus einer Silberlösung als schwarzer Niederschlag. Das Silber läuft in schwefelwasserstoffhaltiger Luft, rascher aber in schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten gelb oder braun an in Folge der Bildung von Schwefelsilber. Daher rührt die Bräunung

silberner Löffel in Suppen, welche Eiweiss enthalten, da sich aus diesem Spuren von Schwefelwasserstoff bilden.

Legirungen. Reines Silber wird nur selten für sich verarbeitet, da es zu weich ist, meist wendet man eine Legirung desselben mit Kupfer an. Die Legirung dieser beiden Metalle ist je nach dem Vorherrschen des einen oder andern bald mehr weiss, bald mehr röthlich. Zur Anfertigung von Münzen oder silbernen Gegenständen werden Silber und Kupfer in dem gewünschten Verhältniss zusammengeschmolzen, die Legirung in Barren gegossen und diese zu Blech ausgewalzt. Zu Münzen werden aus Silberblech von der erforderlichen Dicke runde Scheiben ausgeschlagen von der Grösse der Münze, und um ihnen eine silberreichere und glänzendere Oberfläche zu geben, anhaltend geglüht, wodurch sich das Kupfer oberflächlich oxydirt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird dann das Kupferoxyd entfernt und darauf die Münze zwischen Stahlstempeln geprägt. Namentlich werden die kleineren Münzen (Groschen und Sechser) durch sog. Weisssieden mit silberreicherer Oberfläche versehen, welche sich nach einiger Zeit abreibt, worauf die natürliche, rothe Farbe der Legirung zum Vorschein kommt.

Wegen der häufigen Anwendung dieser Silberlegirung hat man für den Gehalt derselben an reinem Silber eine bestimmte Bezeichnungsweise eingeführt. Man drückte früher durch das Wort *löthig* den Silbergehalt in 16 Loth der Legirung aus. 16 Loth Legirung = 1 rauhe Mark, 16 Loth reines Silber = 1 feine Mark. 14löthiges Silber bestand aus 2 Loth Kupfer und 14 Loth Silber. Seit einiger Zeit drückt man den Silbergehalt einer Legirung nach Tausendsteln aus. Die französischen und neueren deutschen Silbermünzen, die Vereinsthaler, die süddeutschen und österreichischen Gulden haben einen Feingehalt von $^{900}/_{1000}$, bestehen also aus 900 Thl. Silber und 100 Thl. Kupfer. Aus 500 Grm. Arbeitssilber prägt man 100 Franken, ein Frank enthält also 4,5 Grm. Feinsilber. 90 Mark in Silbermünzen wiegen 500 Grm. und sind in 100 Mark Silbermünze 500 Grm. Feinsilber enthalten. Zu sonstigen Silberwaaren verwendet man Silber von $^{720}/_{1000}$ bis $^{900}/_{1000}$ Feingehalt.

Bei Münzen nennt man den Feingehalt *Korn,* das Gewicht *Schrot.* Unter *Remedium* versteht man die bei den einzelnen Stücken gesetzlich zulässige Abweichung von Schrot und Korn. Das Remedium darf bei den deutschen Silbermünzen im Feingehalt höchstens 3 Tausendstel, im Gewicht höchstens 10 Tausendstel betragen.

Die löslichen Silberverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst. Die unlöslichen Verbindungen geben beim Schmelzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr ein Metallkorn von Silber.

Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Es wird jährlich für etwa 60 Mill. Thaler Silber gewonnen.

Photographie.

Die grosse Veränderlichkeit, welche die Silberverbindungen, namentlich das Chlor- und Jodsilber, unter dem Einfluss des Lichtes zeigen, hat es

öglich gemacht, die durch die Camera obscura hervorgebrachten Bilder zu xiren. Die ersten in dieser Beziehung gelungenen Versuche verdanken wir *aguerre,* welcher 1839 die ersten Lichtbilder auf einer Silberplatte hervorrachte, die nach ihm *Daguerreotypien* heissen. Eine hochpolirte Silberplatte mit Silber plattirte Kupfertafel) wird dadurch mit einer dünnen Schicht Jodsilber überzogen, dass dieselbe entweder nur kurze Zeit den Dämpfen von Jod ausgesetzt oder mit einer Lösung von Chlorjod in Wasser übergossen wird. Diese polirte Silberplatte wird in der Camera obscura so angebracht, dass das Bild scharf auf derselben erscheint. Nach einer Einwirkung von einigen Sekunden bis zu einer Minute ist die Jodsilberschicht scheinbar nicht verändert, setzt man aber dieselben im Dunkeln den Dämpfen von mässig erwärmtem Quecksilber aus, so verdichten sich diese vorzugsweise an den vom Licht getroffenen Stellen, und es erscheint das Bild mit voller Schärfe und Deutlichkeit. Das übrige nicht veränderte Jodsilber wird durch Einlegen der Platte in eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron entfernt, um eine nachträgliche Veränderung durch das Licht zu verhüten. Um das Bild deutlicher und haltbarer zu machen, wird dasselbe mit einer Auflösung von Chlorgold, der etwas Borax zugesetzt ist, übergossen; das Gold schlägt sich an der Stelle des Quecksilbers als sehr zartes dunkles Pulver nieder, welches an der Silberschicht festhaftet.

Wegen des hohen Preises und der immerhin geringen Haltbarkeit der Silberbilder sind dieselben gegenwärtig durch die Papierbilder oder *Photographien* völlig verdrängt. Dieselben sind von *Fox Talbot* erfunden und haben auch noch den grossen Vortheil, dass sie sich unbegrenzt vervielfältigen lassen. Zur Herstellung dieser Lichtbilder auf Papier wird zuerst auf einer Glasplatte ein *negatives* Bild erzeugt, d. h. ein durchscheinendes Bild, welches die Licht- und Schattenpartien umgekehrt wie in der Natur zeigt. Von diesem Negativ werden dann *Positivs* gemacht, bei welchen Licht und Schatten den natürlichen Verhältnissen entsprechen. Das Negativ wird auf folgende Weise erhalten. Man übergiesst eine sehr gut gereinigte Glasplatte mit Collodium, welches 1 pCt. Jodkalium gelöst enthält, und lässt durch Neigen der Platte das überschüssige Collodium abfliessen. Nach wenigen Augenblicken ist die dünne Collodiumschicht getrocknet und man taucht nun die Glasplatte in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (1 Theil Salz auf 10 Wasser). Nach ungefähr 2 Minuten ist das Collodium mit einer gleichmässigen, hellgelben Schicht von Jodsilber überzogen und dieses wird sogleich der Einwirkung des Lichtes in der Camera obscura ausgesetzt. Nach einer Expositionszeit von 10—40 Sekunden, welche sich nach dem herrschenden Grade der Helligkeit richtet, wird die Platte, auf der vom Bilde noch nichts zu sehen ist, aus der Camera entfernt und zur Hervorrufung des Bildes mit einer Lösung von 5 Thl. reinem Eisenvitriol, 3 Thl. Eisessig, 4 Thl. Alkohol und einem Tropfen Schwefelsäure in 120 Thl. Wasser übergossen. Das Bild erscheint sofort, in dem das auf der Platte haftende Silbersalz (Lösung von salpetersaurem Silberoxyd) durch die Eisenvitriollösung reducirt wird und das äusserst fein vertheilte Silber durch Molecularattraktion vorzugsweise an

dem belichteten Jodsilber haftet. Wenn das Bild noch nicht kräftig genug erscheint, so wird es verstärkt, indem man es mit einer Auflösung von 1 Thl. salpetersaurem Silberoxyd in 40 Thl. Wasser, zu der man im Augenblick des Gebrauchs ein gleiches Volumen einer Lösung von 2 Thl. Citronensäure und 5 Thl. Pyrogallussäure in 800 Thl. Wasser setzt, so lange übergiesst, bis es die verlangte Stärke erlangt hat. Die Collodiumschicht wird dann mit Wasser abgewaschen, durch wiederholtes Uebergiessen mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron (1 Thl. Salz in 2 Thl. Wasser) das unveränderte Jodsilber entfernt und dadurch das Bild haltbar gemacht, *fixirt*. Schliesslich wird durch Ueberlaufenlassen von Wasser alles Lösliche fortgespült, die Platte an der Luft getrocknet und das Bild mit einer Schicht von hellem Firniss überzogen. Alle diese Operationen müssen fern vom Tageslicht in einem dunklen Raum, der durch eine Lampe schwach erhellt ist, vorgenommen werden.

Aus dem negativen Bilde werden durch *Copiren* positive Bilder erzeugt, man drückt die Glasplatte mit der Bildseite fest auf ein mit Chlorsilber überzogenes Papier und lässt das Tageslicht durch das Bild auf das dahinter befindliche Papier fallen. Dieses Papier wird dadurch erhalten, dass man gutes glattes Papier in eine Auflösung von Eiweiss in Wasser, der etwas Kochsalz zugesetzt ist, taucht und nach dem Trocknen mit einer Seite auf einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einige Minuten schwimmen lässt. Hierdurch überzieht sich das Papier auf dieser Seite mit einer gleichmässigen Schicht von Chlorsilber und diese ist gegen das Licht ausserordentlich empfindlich. Nachdem das Licht hinreichend gewirkt hat und ein braunes Bild mit metallischem Schimmer entstanden ist, wird das Papier in eine sehr verdünnte Auflösung von Chlorgold gelegt, wodurch es dunkler, fast schwarz wird. Dann wird das Bild durch Einlegen in concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron fixirt. Nach dem Auswaschen in vielem Wasser wird es zwischen Fliesspapier getrocknet. Von demselben Negativ lassen sich unzählige Positivs anfertigen.

Gold. $\overset{III}{Au}$ = 196.

Vork. und Gew. Das Gold kommt meist nur gediegen im Sande der Flüsse oder im Quarz und Thonschiefer eingewachsen vor, bisweilen findet es sich in sehr geringer Menge im Schwefelkies und Bleiglanz. Es wird aus dem Flusssande oder dem gepochten goldhaltigen Gestein durch Auswaschen gewonnen. Das Gold ist meist silberhaltig, wie das meiste Silber goldhaltig ist. Man trennt das Gold vom Silber und anderen Metallen durch Salpetersäure, welche, falls der Goldgehalt höchstens $^1/_4$ der Legirung ausmacht, die andern Metalle unter Zurücklassung des Goldes vollständig auszieht (*Quartirung, Scheidung durch die Quart*). Oder man erhitzt die goldhaltige Legirung mit concentrirter Schwefelsäure wobei ebenfalls nur Gold ungelöst bleibt: *Affiniren*. Aus der goldhaltigen Lösung erhält man durch Eisenvitriol reines Gold als braunes Pulver.

Eigensch. Das Gold ist rein gelb, hat hohen Metallglanz, ist weicher als Silber, das geschmeidigste und dehnbarste Metall, es lässt sich zu Blättchen von $^1/_{10000}$ Mm. Dicke ausschlagen (Goldschaum), welche das Licht mit grüner Farbe durchlassen. Die Dicke der Goldschicht auf den Lyoner Tressen beträgt $^1/_{500000}$ Mm., und doch ist die Oberfläche eine völlig zusammenhängende. 1 Grm. Gold lässt sich zu einem über 2000 M. langen Draht ausziehen. V. G. 19·5. Es schmilzt bei höherer Temperatur als Silber und Kupfer, verliert seinen Glanz selbst in der Glühhitze nicht und wird nur von chlorhaltigen Flüssigkeiten, wie Königswasser, gelöst. Die gelbe Lösung enthält Goldchlorid.

Verbindungen.

Goldchlorid $AuCl_3$ wird erhalten durch Auflösen von Gold in Königswasser. Beim Eindampfen der Lösung erhält man eine dunkelrothe, krystallinische, zerfliessliche Masse, die sich mit gelber Farbe in Wasser löst. Setzt man zu der Lösung Chlorkalium, so erhält man Tafeln oder Prismen von *Kaliumgoldchlorid* $2\ KAuCl_4 + 5\ H_2O$.

Das Goldchlorid wird durch gelindes Erhitzen in Goldchlorür AuCl verwandelt, welches bei weiterem Erhitzen in Gold und Chlor zerfällt.

Die Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff sind wenig bekannt.

Setzt man zu einer Goldchloridlösung Ammoniak, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen leicht explodirt und *Knallgold* genannt wird. Derselbe enthält wahrscheinlich Stickstoffgold.

Goldauflösungen werden durch Eisenvitriol und durch Oxalsäure zu Metall reducirt; durch eine gemischte Auflösung von Zinnchlorür und Zinnchlorid erhält man aus Goldlösungen einen purpurrothen Niederschlag, der aus Sauerstoff, Zinn und Gold besteht, *Goldpurpur* genannt wird und zur Darstellung des rothen Glases, *Rubinglases,* dient.

Das Gold wird zu Schmuckgegenständen und Münzen verarbeitet, wegen seiner geringen Härte aber stets mit Silber oder Kupfer legirt. Früher drückte man den Goldgehalt der Legirung durch das Wort *karätig* aus; 1 Mark Gold = 16 Loth wurde in 24 Karat, 1 Karat in 12 Grän getheilt. 18 karätiges Gold enthielt 18 Thl. Gold und 6 Thl. Kupfer oder Silber. Jetzt gibt man den Goldgehalt wie beim Silber in Tausendsteln an. Der Feingehalt der Goldmünzen ist $^{900}/_{1000}$, 139·5 Zehnmarkstücke enthalten 500 Grm. Feingold, mithin wiegen 125,5 Stück 1 Pfund. Das Remedium darf im Gewicht $2\,^1/_2$ Tausendstel und im Gehalt 2 Tausendstel betragen.

Das Gold ist eines der am längsten bekannten Metalle.

Platin. $\overset{IIII}{Pt}$ = 197·5.

Vork. und Gew. Das Platin findet sich nur gediegen in mehr oder weniger grossen Körnern im Sande der Flüsse in Südamerika, am Ural und auf Borneo. Dasselbe ist stets begleitet von andern, dem Platin in vieler Beziehung ähnlichen Metallen, *Iridium, Palladium, Ruthenium, Rhodium* und *Osmium,* den sog. *Platinmetallen,* und ausserdem von Eisen und Kupfer. Das

rohe Platin wird in Königswasser unter Kochen gelöst, wobei der grösste Theil der Platinmetalle ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird fast zur Trockne verdampft, um die überschüssige Säure zu entfernen, mit Wasser und Salmiaklösung versetzt, wodurch ein gelber Niederschlag von Platinsalmiak entsteht, der beim Erhitzen schwammförmiges Platin zurücklässt. Dieses wird stark zusammengepresst und weissglühend durch Hämmern in ein zusammenhängendes Stück verwandelt. Neuerdings ist es gelungen, das Platin in einem besonderen Ofen unter Anwendung eines Leuchtgasgebläses zu schmelzen und zu giessen.

Eigensch. Das Platin ist zinnweiss, sehr geschmeidig und zähe, so dass es sich zu sehr dünnem Draht ausziehen lässt. Sein V. G. ist 21·5. Im Feuer der gewöhnlichen Oefen ist es unschmelzbar, es schmilzt nur in dem Knallgasgebläse oder in einem Gebläse von Leuchtgas und Sauerstoff. In der Glühhitze ist es wie das Eisen schweissbar.

Durch Glühen von Platinsalmiak erhält man das Metall in porösem, schwammförmigem Zustande als *Platinschwamm*. Noch feiner vertheilt bildet es den *Platinmohr*. Dieser wird erhalten, wenn man zu einer bis zur Trockne verdampften Platinchloridlösung Kalilauge und dann unter Erhitzen Alkohol in kleinen Portionen setzt. Das Platin scheidet sich als schwarzes, feines Pulver aus. Das Platin hat in jeder, besonders aber in der fein vertheilten Form die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten; die dabei auftretende Wärme veranlasst oft die Verbindung vieler Gase, so wird z. B. Wasserstoff, welches gegen Platinschwamm strömt, entzündet (*Döbbereiner*'sches Feuerzeug).

Das Platin hält sich an der Luft sehr gut, auch in der Glühhitze bleibt es unverändert, weshalb es sich zu Tiegeln und Schalen, welche einer heftigen Glühhitze ausgesetzt werden, vorzugsweise eignet. Es wird nur von Königswasser oder Chlor angegriffen und aufgelöst. In der Glühhitze vereinigt es sich mit Phosphor, Antimon, Arsen und vielen Metallen zu leicht schmelzbaren Legirungen, weshalb man eine grosse Anzahl von Körpern nicht in Platingefässen glühen darf. Auch Alkalien und salpetersaure Alkalien greifen es in der Glühhitze an.

Verbindungen.

Platinchlorür $PtCl_2$ wird bei vorsichtigem Erhitzen von Platinchlorid als grünliches, in Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Platinchlorid $PtCl_4$. Beim Kochen von feinzertheiltem Platin in Königswasser löst sich dasselbe mit gelbrother Farbe zu dieser Verbindung, die beim Abdampfen sich in braunen, zerfliesslichen Krystallen ausscheidet. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium zu einer Platinchloridlösung entsteht ein gelber Niederschlag, welcher ein Doppelsalz ist: *Kaliumplatinchlorid* $2KCl,PtCl_4$ oder *Ammoniumplatinchlorid* $2NH_4Cl,PtCl_4$. Letztere Verbindung ist unter dem Namen *Platinsalmiak* bekannt und hinterlässt beim Glühen das Platin als

Platinschwamm. Beide Verbindungen sind in alkohol- und ätherhaltigem Wasser unlöslich, daher ist Platinchlorid ein Reagens auf Kali- und Ammonsalze.

Die Verbindungen mit Sauerstoff, *Platinoxydul* PtO und *Platinoxyd* PtO_2, sind wenig bekannt, und ebenso die Sauerstoffsalze.

Das Platin ist seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt. Es werden jährlich etwa 40 bis 50 Ctr. Platin gewonnen.

Zinn. $\overset{\text{IIII}}{Sn} = 118$.

Vork. Das Zinn findet sich fast nur als Zinnoxyd, *Zinnstein* SnO_2 in der Natur, entweder auf Lagern oder Gängen im Granit oder im Geröll und Sande der Flüsse als *Seifenzinn.* Seine Hauptfundstätten sind Cornwall, Banca, Malacca und das sächsisch-böhmische Erzgebirge.

Gew. Die Zinnerze werden gepocht und gewaschen, d. h. es werden durch Schlämmen die leichtern Gesteintheile entfernt. Dann wird dieses Erz (*Schlich*) durch Rösten im Flammofen von Schwefel und Arsen, welche es meistens begleiten, befreit und mit Kohle und einem Schlackenzuschlag in einem Gebläseschachtofen niedergeschmolzen. Das Zinn wird unten abgelassen und in Blöcke oder Stangen gegossen.

Eigensch. Das Zinn ist weiss, mit einem schwachen Stich ins Blaue, hat vollkommenen Metallglanz, knirscht beim Biegen (Zinngeschrei) und hat das V. G. 7·3 Es ist weich, dehnbar, und lässt sich zu papierdünnen Blättern auswalzen, welche man *Stanniol* nennt. Es schmilzt bei 230°, hält sich an der Luft sehr gut, beim Schmelzen unter Luftzutritt überzieht es sich mit einer hellgrauen Schicht von Zinnoxyd, *Zinnasche.* Warme Salpetersäure verwandelt es unter Entwicklung rother Dämpfe in weisses, unlösliches Zinnoxyd, heisse concentrirte Salzsäure löst es als Chlorür unter Wasserstoffentwicklung.

Das im Handel vorkommende Zinn ist sehr rein, es wird zu Essgeschirren, Stanniol, zum Verzinnen anderer Metalle, besonders des Eisens und Kupfers, zu Legirungen und chemischen Präparaten benutzt.

Verbindungen.

Das Zinn geht zwei Verbindungen mit Sauerstoff ein:

Zinnoxydul SnO wird als schwarzes Pulver, welches an der Luft zu Zinnsäure verbrennt, erhalten, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür mit Kali versetzt und den dabei erhaltenen Niederschlag, *Zinnoxydulhydrat* SnH_2O_2 in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt, wobei Wasser entweicht.

Zinnoxyd, *Zinnsäure* SnO_2 kommt in der Natur in quadratischen Krystallen als Zinnstein vor. Beim Verbrennen des Zinns in der Luft erhält man dieselbe Verbindung als hellgraues Pulver (Zinnasche), welches als Polier- und Putzmittel für Metalle gebraucht wird. Salpetersäure oxydirt das Zinn zu weisser Zinnsäure. Aus Auflösungen von Zinnchlorid

erhält man durch kohlensaure Alkalien weisses Zinnsäurehydrat, welches beim Glühen das Anhydrit hinterlässt. Die natürlich vorkommende wie die künstlich dargestellte Zinnsäure ist nach dem Glühen in Säuren unlöslich. Die auf nassem Wege dargestellte Verbindung löst sich in Salzsäure auf, ebenso in Kali- und Natronlauge unter Bildung von zinnsaurem Kali oder Natron. Das zinnsaure Natron $Na_2SnO_3 + 3\ H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Es wird in der Färberei als Beizmittel gebraucht.

Zinnchlorür $Sn_2Cl + 2\ H_2O$ wird durch Auflösen von Zinndrehspänen in kochender Salzsäure und Krystallisirenlassen erhalten. Es bildet weisse Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen und unter dem Namen *Zinnsalz* in der Färberei angewandt werden. Sowohl im festen als gelösten Zustande nimmt es Sauerstoff aus der Luft auf, es geht in Zinnsäure über, welche mit dem entstehenden Zinnchlorid eine basische, in Wasser unlösliche Verbindung bildet. Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reduktionsmittel, es fällt z. B. aus Quecksilbersalzen zuerst Quecksilberchlorür, welches aber bald in metallisches Quecksilber übergeht.

Zinnchlorid $SnCl_4$ bildet eine farblose, klare Flüssigkeit, deren V. G. 2·3 ist, die bei 120° siedet, an der Luft stark raucht, mit sehr wenig Wasser vermischt zu einer butterartigen Masse erstarrt (Zinnbutter), sich in mehr Wasser löst, aber durch viel Wasser unter Ausscheidung von Zinnsäure sich trübt. Es entsteht durch Erhitzen von Zinn in trocknem Chlor oder durch Destillation von Quecksilberchlorid mit fein zertheiltem Zinn.

Mit Salmiak bildet das Zinnchlorid ein Doppelsalz $2\ NH_4Cl, SnCl_4$, welches unter dem Namen *Pinksalz* in der Färberei als Beize gebraucht wird. Unter dem Namen Composition oder Physik wenden die Färber eine Auflösung von Zinn in Königswasser zu gleichem Zweck an.

Zinnsulfür SnS wird durch Schwefelwasserstoff aus einer Zinnchlorürlösung als brauner Niederschlag gefällt, der zu einem schwarzen Pulver trocknet. Auch erhält man durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel diese Verbindung als bleigraue, metallisch glänzende, krystallinische Masse.

Zinnsulfid SnS_2 wird durch Fällen einer Zinnchloridlösung durch Schwefelwasserstoff als gelber, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in Alkalien und Schwefelalkalien löst. Es ist eine *Sulfosäure,* d. h. es bildet mit Schwefelalkalien salzartige Verbindungen, welche statt Sauerstoff Schwefel enthalten. Erhitzt man Zinnfeilspäne mit Schwefel und Salmiak, so erhält man goldglänzende Krystallschuppen, die sich fettig anfühlen, zum Bronciren von Holz, Gips u. s. w. verwandt werden und unter dem Namen *Musivgold* bekannt siud.

Legirungen. Das Zinn wird selten rein verarbeitet, durch einen geringen Zusatz von Blei wird es härter und erhält höheren Glanz. Das gewöhnliche Arbeitszinn besteht aus 5 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei und wird wohl 3 stempeliges Zinn genannt, sonst bezeichnet man den Gehalt dieser Legirung durch den Ausdruck „pfündig“, indem man die Anzahl der Pfunde nennt, welche

1 Pfund Blei enthalten, so besteht 4 pfündiges Zinn aus 3 Pfund Zinn und 1 Pfund Blei. Der Bleigehalt darf $1/_3$ des Gehaltes nicht überschreiten, ohne dass die Legirung bei der Anwendung zu Kochgeschirren der Gesundheit nachtheilig würde.

Zum Löthen braucht man Legirungen, welche aus 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei oder 2 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei bestehen und *Schnellloth* genannt werden, erstere schmilzt bei 189°, letztere bei 171°. Eine Legirung von Zinn und Blei oxydirt beim Schmelzen leicht, und die Zinnbleiasche wird zu Emaille und weissen Glasuren gebraucht.

Durch Auswalzen und nachheriges Ausschlagen mit breiten Hämmern erhält man Zinnfolie oder *Stanniol*, welches zum Spiegelbelegen, zum Ausfüttern von Kasten, zum Einwickeln von Seife und Käse u. s. w. gebraucht wird. Das unächte *Blattsilber* (Silberschaum) ist Zinn mit etwas Zink, zu dünnen Blättchen ausgeschlagen.

Legirungen von Zinn mit Kupfer nennt man *Broncen*, von denen das *Glockenmetall* 100 Thl. Kupfer und 20 bis 30 Thl. Zinn enthält. Es besitzt grosse Festigkeit und Härte und einen vollen Klang. Wegen seiner Sprödigkeit lässt sich die Glocke nicht weiter abdrehen, dieselbe muss also den erforderlichen Ton gleich durch den Guss erhalten. Das *Kanonenmetall* besteht aus 100 Thl. Kupfer und 10 Thl. Zinn und ist durch grosse Zähigkeit und Härte ausgezeichnet. Durch Zusatz von 0,1 bis 0,5 pCt. Phosphor soll das Kanonenmetall zäher und widerstandsfähiger werden. Zu Statuen verwendet man eine Bronce, welche ausser Kupfer und Zinn noch Blei und Zink enthält.

Einige Metalle, wie Eisen, Kupfer und Messing, überzieht man der bessern Haltbarkeit wegen mit Zinn. Das zu verzinnende Gefäss wird mit einer Auflösung von Zink in Salzsäure blank geschäuert, bis zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt und in schmelzendes Zinn, welches von einer Schicht Fett überdeckt ist, getaucht, oder das Zinn darauf gegossen und mit einem Lappen, der mit Salmiak bestreut ist, auseinander gerieben. Der Salmiak verhindert die Oxydation des Metalles. Auch das Eisenblech wird in ähnlicher Weise verzinnt (Weissblech). Durch Beizen des Weissbleches mit verdünnter Salpetersäure zeigt dasselbe eigenthümliche, blumenartige Zeichnungen, moiré métallique. Stecknadeln (von Messing) oder Nägel und Haken werden auf nassem Wege verzinnt, sie werden weiss gesotten. Man löst 1 Thl. Zinnsalz, 1 Thl. Weinstein, 2 Thl. Alaun und 2 Thl. Kochsalz in der erforderlichen Menge Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und bringt die Gegenstände hinein. Dieselben überziehen sich mit Zinn sobald man ein Stück metallisches Zinn hineinwirft.

Die Zinnsalze sind farblos, die Oxydulsalze geben mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag, welcher sich in gelbem Schwefelammonium löst, aus dieser Lösung aber durch Salzsäure als gelbes Sulfid gefällt wird. Kali fällt weisses Oxydulhydrat, welches sich in mehr Kali löst. Aus den Lösungen der Oxydsalze fällt Schwefelwasserstoff gelbes Sulfid, welches in Schwefelammonium löslich ist. Zink scheidet metallisches Zinn (Zinnbaum) aus. Mit

Soda vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen geben die Zinnverbindungen ein Metallkorn ohne Beschlag.

Das Zinn war schon im Alterthum bekannt, die Phönicier holten es von England.

Antimon. $\overset{III}{Sb} = 122$.

Vork. und Gew. Das Antimon kommt in kleiner Menge gediegen vor, besonders aber mit Schwefel verbunden als *Grauspiessglanz* Sb_2S_3, dann bildet es neben Arsen einen wesentlichen Bestandtheil mancher geschwefelten Erze, wie des *Rothgültigerzes, Fahlerzes* und anderen.

Um das Antimon darzustellen, wird das Schwefelantimon zunächst von der begleitenden Bergart dadurch getrennt, dass man das rohe Erz in unten durchlöcherten Tiegeln stark erhitzt; das Schwefelantimon schmilzt und fliesst unten ab: es saigert ab. Es erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche unter dem Namen Antimonium crudum im Handel bekannt ist. Aus diesem wird das Metall durch eine Art Niederschlagsarbeit (vergl. Blei), durch Zusammenschmelzen mit Eisen, reducirt, es entsteht Antimon und Schwefeleisen. Da das V. G. des Antimons von dem des Schwefeleisens nur wenig verschieden ist, so trennen sich beide im flüssigen Zustande schwierig, deshalb setzt man zu der Beschickung dieses Tiegels schwefelsaures Natron und Kohle, aus welchen Schwefelnatrium entsteht. Dieses bildet mit Schwefeleisen eine leichtflüssige, specifisch leichtere Schlacke, so dass das Antimon darin zu Boden sinkt.

Auch durch ein Röstverfahren gewinnt man Antimon. Das Spiessglanzerz wird gepocht und bei möglichst niedriger Temperatur im Flammofen geröstet, bis die Masse hellgrau erscheint. Hierbei entweicht schweflige Säure und es entsteht antimonsaures Antimonoxyd. Dieses wird durch Kohle unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron reducirt.

Eigensch. Das Antimon ist weiss mit einem Stich ins Blaue, hat starken Metallglanz und einen grossblättrig-krystallinischen Bruch. Auf der Oberfläche der geschmolzenen Antimonstücke zeigen sich farnkrautartige Figuren. Es krystallisirt in Rhomboedern, hat ein V. G. = 6·7 und ist sehr spröde, so dass es im Mörser leicht pulverisirt werden kann. Es schmilzt bei 425° und ist in sehr starker Glühhitze flüchtig. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an der Luft sehr gut; bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es zu weissem Oxyd. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, ohne sich zu lösen, nur in Königswasser löst es sich. Das fein gepulverte Metall verbrennt in Chlorgas unter Feuererscheinung.

Verbindungen.

Antimonoxyd, *Antimonige Säure* Sb_2O_3 entsteht bei Verbrennen des Antimons an der Luft, es ist ein weisses, schmelzbares und flüchtiges Pulver, welches sich in Wasser nicht, wohl aber in Salzsäure löst. Den stärkeren Säuren gegenüber spielt es die Rolle einer Base, mit starken

Basen wie Kali und Natron bildet es Verbindungen, welche wenig beständig sind. Durch Kochen von Antimon mit Salpetersäure entsteht dieselbe Verbindung. Es wirkt in kleiner Menge brechenerregend, in grösserer giftig und ist der wirksame Bestandtheil des sog. Brechweinsteins (weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali).

Antimonsäure (anhydrit) Sb_2O_5 bildet sich beim Erhitzen von Antimon mit höchst concentrirter Salpetersäure und Eindampfen des Rückstandes zur Trockne. Durch Vermischen des fünffach Chlorantimons mit Wasser erhält man die Säure $H_4Sb_2O_7$, welche beim vorsichtigen Erhitzen das Anhydrit als blassgelbes, in Salzsäure schwerlösliches Pulver hinterlässt. Dasselbe löst sich in Kali leicht zu antimonsaurem Kali $KSbO_3$. Beim Glühen der Antimonsäure entweicht Sauerstoff, und es bleibt eine weisse unschmelzbare Verbindung von *antimonsaurem Antimonoxyd* $Sb_2O_3,Sb_2O_5 = SbO_2$ zurück.

Antimonchlorür $SbCl_3$ entsteht durch Auflösen von Schwefelantimon oder antimoniger Säure in concentrirter Salzsäure. Wird die Auflösung destillirt, so geht zuerst Salzsäure, dann das Chlorür über, welches beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen Masse von butterartiger Consistenz erstarrt. Auch durch Destillation von 7 Thl. Quecksilberchlorid mit 3 Thl. Schwefelantimon in einer Retorte erhält man die Verbindung. Dieselbe schmilzt bei 72° zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche bei 225° siedet. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und wird flüssig, mit Wasser zersetzt es sich, es scheidet sich basisches Chlorantimon, *Algarothpulver* SbClO oder auch $SbCl_3,Sb_2O_3$, aus, welches durch längeres Auswaschen mit warmem Wasser alles Chlor verliert und zu antimoniger Säure wird. In Salzsäure ist es löslich, diese Auflösung zersetzt sich aber mit vielem Wasser.

Antimonchlorid $SbCl_5$. Diese Verbindung destillirt beim Erhitzen von Antimon in Chlorgas über, sie entsteht auch durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Antimonchlorür. Dasselbe ist eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche aus der Luft Wasser anzieht und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Mit vielem Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und Antimonsäure, welche sich als weisses Pulver ausscheidet.

Antimonsulfür Sb_2S_3 findet sich in der Natur als Grauspiessglanz und bildet geschmolzen strahlig-krystallinische Massen, welche im Handel unter dem Namen Antimonium crudum vorkommen. Durch Fällen einer Auflösung von Antimonchlorür in Salzsäure durch Schwefelwasserstoff erhält man ein orangefarbenes Pulver, welches wasserhaltiges Sulfür ist. Das Schwefelantimon löst sich in starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in Schwefelalkalien zu Schwefelsalzen auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Auch in siedender Lösung von kohlensaurem Kali löst es sich, beim Abkühlen scheidet sich ein braunes Pulver aus, welches ein Gemenge von Schwefelantimon mit antimoniger Säure ist und unter dem Namen *Kermes* früher als Medikament angewandt wurde.

Antimonsulfid Sb_2S_5. Dasselbe ist ein schön orangefarbenes Pulver, welches unter dem Namen *Goldschwefel* (Sulphur auratum) in der Pharmacie bekannt ist. Es ist eine Sulfosäure und bildet mit Sulfobasen, namentlich mit Schwefelnatrium, schön krystallisirende Salze. Kocht man 8 Thl. Aetznatron, 13 Thl. sehr fein gepulvertes Schwefelantimon und 4 Thl. Schwefelblumen mit 100 Thl. Wasser längere Zeit, und filtrirt, so krystallisiren beim Erkalten hellgelbe, schöne Tetraeder von Schwefelnatrium-Schwefelantimon $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, die nach ihrem Entdecker das *Schlippe*'sche Salz heissen. Dieselben halten sich an der Luft schlecht, lösen sich in Wasser leicht auf und aus der Auflösung schlagen Säuren das Antimonsulfid Sb_2S_5 nieder:



$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

Antimonwasserstoff SbH_3. Wenn man eine Legirung von Antimon mit Zink in verdünnter Schwefelsäure löst, so erhält man diese Verbindung gemischt mit Wasserstoff als farbloses Gas, welches mit grünlicher Flamme verbrennt unter Bildung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. In der Glühhitze zersetzt es sich unter Ausscheidung von spiegelndem Antimon, welches sich von dem ihm ähnlichen Arsen dadurch unterscheidet, dass es nicht flüchtig ist.

Das Antimon findet für sich nur geringe Anwendung. Unter dem Namen „Regulus“ wird es zu Legirungen benutzt. Das Blei wird durch einen geringen Zusatz von Antimon härter, *Hartblei;* eine Legirung von 4 Thl. Blei und 1 Thl. Antimon bildet das *Letternmetall,* welches sich durch Härte und scharfen Guss auszeichnet. 6 Thl. Zinn und 1 Thl. Antimon bilden das *Britanniametall,* welches wegen seiner silberweissen Farbe und Haltbarkeit zu Kaffeekannen, Theebrettern u. s. w. verwandt wird.

Die Antimonverbindungen lösen sich in Wasser schwierig auf, meist werden sie durch dasselbe zersetzt, auch ihre Auflösungen in Salzsäure erfahren durch viel Wasser eine Zersetzung, welche durch Weinsteinsäure verhindert wird. Aus ihren Auflösungen in Salzsäure fällt Schwefelwasserstoff orangefarbenes Schwefelantimon, welches sich in Schwefelammonium leicht löst. Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen weisse antimonige Säure, welche sich in Alkalien löst.

Antimonverbindungen geben, vor dem Löthrohr mit Soda geschmolzen, einen weissen Beschlag ohne Knoblauchgeruch.

Das Antimon ist im 15. Jahrhundert von *Basilius Valentinus* entdeckt, das Schwefelantimon war schon *Geber* im 8. Jahrhundert bekannt.

Arsen. $\overset{III}{As} = 75$.

Vork. und Gew. Das Arsen ist ein ziemlich verbreitetes Element. Gediegen findet es sich im Erzgebirge, in grösserer Menge kommt es in Verbindungen vor, als *Realgar* AsS, *Auripigment* As_2S_3, *Speiskobalt* $CoAs_2$, *Kupfernickel* $NiAs$ und andern Erzen. In sehr kleiner Menge findet es sich in eisenhaltigen Mineralwässern.

Das Arsen erhält man entweder durch Sublimation des gediegenen Arsens oder durch Reduktion der arsenigen Säure, welche bei der Röstung vieler Erze als Nebenprodukt erhalten wird. Die Säure wird mit Kohle in langen thönernen Röhren geglüht, wobei das Arsen sublimirt und sich an den oberen, kälteren Theilen der Röhrenwand als fester Körper absetzt.

Eigensch. Das Arsen ist von stahlgrauer Farbe, metallglänzend, hart, spröde und lässt sich poliren. Es hat das V. G. 5·6. Gleich dem Antimon krystallisirt es in Rhomboedern. Bei 200° wird es dampfförmig, ohne vorher zu schmelzen und verbreitet einen knoblauchartigen Geruch. An der Luft verliert es seinen Glanz bald, es wird schwarz. In Wasser, sowie in Salzsäure ist es unlöslich, Königswasser löst es, indem sich Chlorarsen bildet. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt es zu weisser arseniger Säure. Das Arsen kommt meist als schwarzes Pulver unter dem Namen *Scherbenkobalt* oder Cobaltum in den Handel und wird als Fliegengift (Fliegenstein) benutzt. Streut man eine kleine Menge auf nasses Fliesspapier, so oxydirt es sich unter dem Einfluss des Wassers und der Luft zu arseniger Säure.

Verbindungen.

Es sind zwei Oxydationsstufen des Arsens bekannt:

Arsenige Säure, weisser Arsenik As_2O_3. Dieser als Rattengift bekannte Körper entsteht beim Rösten arsenhaltiger Erze und führt den Namen Giftmehl oder Hüttenrauch. Die arsenhaltigen Erze werden stets in Flammöfen geröstet, die mit Condensationskammern oder Kanälen versehen sind, in welchen die arsenige Säure als weisses Mehl sich absetzt. Die rohe, unreine arsenige Säure wird durch nochmalige Sublimation in eisernen Töpfen, welche hohe, ringförmige Aufsätze haben, gereinigt.

Die arsenige Säure ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen unverändert sublimirt, ohne zu schmelzen. Erhitzt man dieselben unter höherem Druck, so schmilzt sie zu einer glasartigen, durchsichtigen amorphen Masse, Arsenikglas, welche nach längerer Zeit jedoch weiss, undurchsichtig und porcellanartig wird. Die glasige arsenige Säure löst sich in 25, die porcellanartige in 75 Thl. Wasser. Die Auflösung schmeckt widrig metallisch und reagirt schwach sauer. In Salzsäure ist dieselbe leichter löslich als in Wasser, aus einer Auflösung der glasigen Säure in heisser Salzsäure scheiden sich beim Erkalten Krystalle unter Lichtentwicklung aus.

Die arsenige Säure wird als Rattengift, in sehr kleinen Gaben ($^1/_{200}$ Grm.) als Arzneimittel, zur Herstellung grüner Farben (Schweinfurter Grün), zum Entfärben des Glases und zur Herstellung anderer Arsenverbindungen gebraucht. Dieselbe ist eine schwache Säure, sie löst sich in Alkalien leicht, damit Salze bildend, von denen das Kalisalz $KHAs_2O_4$ aus alkoholischer Lösung krystallisirt. Mit den alkalischen Erden und Metalloxyden bildet die arsenige Säure in Wasser unlösliche Verbindungen, welche man durch wechselseitige Zersetzung darstellt. Setzt man zu einer Auflösung von arseniger Säure in heissem Wasser Kupfervitriollösung und dann einige Tropfen

Ammoniak, so erhält man einen grünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, der früher unter dem Namen *Scheele's*ches *Grün* als Anstrichfarbe benutzt wurde.

Arseniksäure, *Arsensäureanhydrit* As_2O_5. Durch Kochen der arsenigen Säure mit concentrirter Salpetersäure und Eindampfen der Flüssigkeit erhält man diese Verbindung als weisse, undurchsichtige Masse. In Wasser löst sich dieselbe, aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten Krystalle aus, welche, auf eine Temperatur von 100° erhitzt, die Säure H_3AsO_4 hinterlassen. Die Arsensäure reagirt stark sauer, sie ist gleich der Phosphorsäure dreibasisch. Dieselbe wird zur Darstellung einiger Anilinfarben benutzt und ist ein weniger heftiges Gift als die arsenige Säure.

Mit den Alkalien bildet dieselbe leicht lösliche Salze, welche zum Theil gut krystallisiren.

Basisch-arsensaures Kali K_3AsO_4 wird durch Glühen von Arsensäure mit überschüssigem kohlensauren Kali erhalten und krystallirt in zerfliesslichen Nadeln aus concentrirter Auflösung.

Neutrales arsensaures Kali K_2HAsO_4 erhält man durch Neutralisiren einer Lösung von Arsensäure mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaktion; es krystallisirt nicht.

Saures arsensaures Kali $KH_2AsO_4 + H_2O$ wird durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen arseniger Säure und Salpeter und Eindampfen der Lösung in quadratischen Krystallen erhalten.

Die arsensauren Salze sind den entsprechenden phosphorsauren Salzen isomorph.

Arsenwasserstoff AsH_3. Diese Verbindung ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch und ein sehr heftiges Gift. Es verbrennt mit blauweisser Flamme, zersetzt sich in der Glühhitze in seine Bestandtheile, wobei sich das Arsen als spiegelnder Körper absetzt. Diesen Arsenspiegel erhält man beim Durchleiten des Gases durch ein glühendes Glasrohr oder wenn man in die Flamme desselben eine kalte Porcellanplatte hält. Arsenwasserstoff wird dargestellt durch Auflösen einer Legirung von Zink mit Arsen in Salz- oder Schwefelsäure, es bildet sich stets, wenn man zu einer Flüssigkeit, in welcher sich aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, arsenhaltige Flüssigkeiten setzt. Dieses Verhalten wird zur Entdeckung höchst kleiner Mengen Arsen angewandt.

Fig. 22.



Man entwickelt in dem Fig. 22 abgebildeten Apparat aus reinem Zink und Schwefelsäure Wasserstoff, zündet denselben an und überzeugt sich von der Abwesenheit des Arsens durch eine glasirte Porcellanschaale, welche man in die Flamme hält. Es darf sich kein schwarzer, spiegelnder Fleck bilden. Darauf setzt man die auf Arsen zu untersuchende Lösung hinzu, worauf alsbald, ist Arsen vorhanden, ein Spiegel auf dem

Porcellan erscheint. Handelt es sich um die Untersuchung einer grünen Tapete, so wird ein kleines Stückchen derselben mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, die braune Flüssigkeit dann durch das Trichterrohr in die Flasche gegossen. Durch dieses Verfahren, die *Marsh*'sche Arsenikprobe, lassen sich bei Vergiftungsfällen die geringsten Mengen von Arsenik im Körper des Vergifteten selbst nach eingetretener Verwesung nachweisen.

Schwefelarsen. Es sind 3 Verbindungen des Arsen mit Schwefel bekannt, von denen das *Einfachschwefelarsen* AsS unter dem Namen *Realgar* in der Natur vorkommt. Es bildet rothe, glänzende, monocline Krystalle. Durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im Verhältniss der Verbindungsgewichte erhält man denselben Körper, im amorphen Zustande.

Das **anderthalbfache Schwefelarsen** As_2S_3, *Auripigment*, kommt in der Natur in goldglänzenden, blättrig-krystallinischen Massen vor, wird künstlich durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure mit überschüssigem Schwefel als glasige, gelbe Masse erhalten, die in der Gerberei zum Enthaaren der Felle angewandt wird. Ein Brei aus Auripigment, gelöschtem Kalk und Wasser wird unter dem Namen Rhusma zur Entfernung des Barthaares von den Orientalen angewandt. Schwefelwasserstoff fällt aus den sauren Auflösungen der arsenigen Säure diese Verbindung als gelben Niederschlag, der sich in Alkalien und Schwefelalkalien leicht löst.

Aus einer Auflösung von arsensaurem Kali fällt Schwefelwasserstoff auf nachherigen Zusatz von Salzsäure *gelbes Schwefelarsen* von der Zusammensetzung As_2S_5.

Alle Arsenverbindungen sind in hohem Grade giftig, als Gegenmittel wendet man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat oder Magnesia an. Die Verbindungen werden leicht erkannt an dem knoblauchartigen Geruch, welchen sie beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohr entwickeln. Sie geben mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gelbes Sulfid. Mit salpetersaurem Silberoxyd geben die arsenigsauren Salze einen gelben, in Ammoniak und Säuren leicht löslichen Niederschlag, die arsensauren Salze einen braunen Niederschlag. Das sicherste und empfindlichste Erkennungsmittel ist die *Marsh*'sche Probe.

Die giftigen Eigenschaften der Arsenverbindungen kannte man schon im Alterthum, das metallische Arsen wurde 1694 entdeckt.

Geber entdeckte im 8. Jahrhundert die arsenige Säure und *Scheele* die Arseniksäure.

Chrom. $\overset{II}{Cr} = 52$.

Vork. Das Chrom kommt nur im oxydirten Zustande, besonders als *Chromeisenstein* $FeCr_2O_4$ ($= FeOCr_2O_3$) vor. In kleinen Mengen bilden Chromverbindungen den färbenden Bestandtheil vieler Mineralien, des Serpentins, Rubins, Granats u. s. w.

Eigensch. und Darst. Das metallische Chrom wird durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium als graues, krystallinisches Pulver erhalten, oder man reducirt Chromoxyd mit Kohle bei Weissglühhitze. Es ist hart, spröde und selbst im Knallgasgebläse kaum schmelzbar. V. G. = 6·8. Es verbrennt, an der Luft geglüht, zu Chromoxyd und löst sich in warmer Salzsäure und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung.

Verbindungen.

Chromoxyd Cr_2O_3. Aus einer Auflösung von Chromoxydsalz (Chromalaun) fällt Kali oder Ammoniak graugrünes *Chromoxydhydrat* $3\,H_2O, Cr_2O_3 = H_3CrO_3$, welches beim Glühen das Oxyd hinterlässt. Dasselbe ist ein grünes, unschmelzbares Pulver oder es bildet fast schwarze, harte, metallisch glänzende, hexagonale Krystalle, welche dem Korund und dem Eisenglanz isomorph sind. Durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul erhält man es von sehr schön grüner Farbe. Das Chromoxydhydrat ist in Säuren leicht löslich, das geglühte Chromoxyd dagegen löst sich selbst in kochenden Säuren nicht. Es wird in der Glas- und Porcellanmalerei als feuerbeständige, grüne Farbe angewandt.

Schwefelsaures Chromoxyd ist namentlich in Verbindung mit schwefelsauren Alkalien als *Chromalaun* bekannt. Der *Kalichromalaun* $K_2SO_4, Cr_2\,3\,SO_4 + 24\,H_2O$, krystallisirt in dunkelrubinrothen, fast schwarzen, regulären Octaedern und wird erhalten, wenn man zu einer Auflösung von saurem, chromsaurem Kali Schwefelsäure setzt und schweflige Säure durchleitet. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit sich nicht zu sehr erwärme. Die schweflige Säure reducirt die Chromsäure zu Oxyd und wird zu Schwefelsäure oxydirt:



$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3\,SO_2 = K_2SO_4 + Cr_2S_3O_{12} + H_2O.$$

Durch Umkrystallisiren aus einer Auflösung von höchstens 70° erhält man die Verbindung rein. Bei höherer Temperatur wird die Lösung grün und krystallisirt nicht, es wird das Doppelsalz zersetzt.

Chromsäureanhydrit CrO_3 bildet rothe, lange Nadeln, welche einen blauen Schiller zeigen, an der Luft zerfliessen und sauer schmecken. Die Auflösung färbt die Haut gelb, wird durch Alkohol und andere organische Stoffe leicht zu Oxyd reducirt. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor und bildet eine Auflösung von grünem Chromchlorid. Auch durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wird sie zu Oxyd reducirt. In der Glühhitze schmilzt sie und verwandelt sich in Chromoxyd unter Sauerstoffentwickelung. Sie wird dargestellt, indem man eine kalt gesättigte Lösung von saurem chromsaurem Kali mit dem anderthalbfachen Vol. Schwefelsäure versetzt. Bei langsamem Erkalten krystallisirt die Säure in Form rother Nadeln aus der Flüssigkeit.

Saures chromsaures Kalium, *Kaliumbichromat* $K_2Cr_2O_7$. Dieses Salz wird als Material zur Darstellung aller andern Chromverbindungen benutzt

und aus Chromeisenstein dargestellt. Das sehr fein gepochte Mineral wird mit Kalk vermischt auf dem Heerde eines Flammofens unter beständigem Umrühren geröstet. Hierbei oxydirt sich das Chromoxyd zu Chromsäure, das Eisenoxydul zu Eisenoxyd. Der entstandene chromsaure Kalk wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Es entsteht löslicher saurer chromsaurer Kalk, welcher durch kohlensaures Kali in saures chromsaures Kali umgewandelt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich das Salz rein erhalten. Dasselbe bildet rothe trikline Krystalle, welche leicht schmelzen, bei stärkerem Glühen in Sauerstoff, neutrales chromsaures Kali und Chromoxyd zerfallen. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem ziemlich schwer ($^{10}/_{100}$ bei 16°) löslich, es wirkt ätzend und wird durch organische Substanzen leicht reducirt. Die mit Schwefelsäure und Alkohol versetzte rothe Lösung wird grün und liefert Krystalle von Chromalaun. Es dient zur Darstellung anderer chromsaurer Salze.

Neutrales chromsaures Kali, *Kaliumchromat* K_2CrO_4 stellt man aus dem vorigen Salze durch Zusetzen von Kali und Eindampfen der Lösung dar. Es bildet citronengelbe, rhombische Krystalle, die dem schwefelsauren Kali isomorph sind. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung ist gelb, welche Farbe selbst nach sehr starker Verdünnung noch deutlich zu sehen ist.

Chromsaurer Baryt $BaCrO_4$ ist ein blassgelbes Pulver, welches beim Vermischen der Lösung von chromsaurem Kali und Chlorbarium niederfällt und als Anstrichfarbe benutzt wird.

Chromsaures Bleioxyd $PbCrO_4$ wird als schön gelber Niederschlag aus Bleisalzlösungen durch chromsaures Kali gefällt. Es wird als Anstrichfarbe (*Chromgelb*) und in der Färberei angewandt. Ein Gemenge von Chromgelb und Berliner Blau führt den Namen *grüner Zinnober* und besitzt eine grüne Farbe von allen Nuancen zwischen gelb und blau. Es wird erhalten, indem man eine Auflösung von chromsaurem Kali und Blutlaugensalz mit einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd und essigsaurem Bleioxyd mischt.

Erwärmt man chromsaures Bleioxyd mit einer kleinen Menge Kalilauge, so erhält man *halb chromsaures Bleioxyd* Pb_2CrO_5. Dasselbe ist ein lebhaft rothes Pulver und wird als Malerfarbe unter dem Namen *Chromroth* verwandt.

Mit Quecksilber- und Silbersalzlösungen gibt das chromsaure Kali schön braun gefärbte Niederschläge.

Chromchlorid Cr_2Cl_6 wird durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle unter Ueberleiten von Chlor erhalten. Es bildet schön violette, metallglänzende Krystallschuppen, welche sich talkartig anfühlen. Es ist in der Glühhitze flüchtig, in Wasser löst es sich nicht. Durch Uebergiessen von Chromoxydhydrat mit Salzsäure erhält man eine grüne Auflösung von Chromchlorid.

Wenn man ein Gemenge von chromsaurem Kali und Kochsalz mit Schwefelsäure erwärmt, so destilliren rothe Dämpfe über, welche sich zu einer rothen, dem Brom ähnlichen Flüssigkeit verdichten, welche *Chlorchrom-*

säure $CrCl_2O$ (auch wohl chromsaures Chromchlorid CrO_3,Cr_2Cl_6 genannt) ist. Dieselbe zersetzt sich mit Wasser in Chromsäure und Salzsäure, raucht stark an der Luft und wirkt auf Schwefel, Phosphor, Alkohol und andere Substanzen sehr kräftig oxydirend ein.

Die Chromverbindungen sind durch lebhafte Farben ausgezeichnet. Die Chromoxydverbindungen sind entweder grün oder violett, die chromsauren Salze gelb, roth oder braun gefärbt. Aus den *Chromoxydlösungen* fällen Alkalien Chromoxydhydrat, welches sich in Kalilauge löst, aber durch Kochen wieder ausgeschieden wird. Die *Salze* der Chromsäure werden durch Schwefelsäure und Alkohol zu grünen Chromoxydsalzen reducirt, Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung des sauren chromsauren Kalis Oxydhydrat, vermischt mit Schwefel,



$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2S = 2\,K_2CrO_4 + 3\,H_2O,Cr_2O_3 + 3\,S,$$

essigsaures Bleioxyd bewirkt einen gelben Niederschlag, beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt sich Chlor. Alle Chromverbindungen geben mit Soda und Salpeter auf Platinblech eine gelbe Schmelze von chromsaurem Kali.

Das Chrom wurde 1797 von *Vauquelin* entdeckt, seinen Namen verdankt es der Eigenschaft, farbige Verbindungen zu liefern (χρωμα Farbe).

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

Einleitung.

Schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, als die Chemie als selbstständige Wissenschaft auftrat, theilte man dieselbe in *mineralische, vegetabilische* und *animalische Chemie,* eine Eintheilung, welche nur auf dem Ursprung der Stoffe basirte. Die Körper der beiden letzten Gruppen fasste man unter dem Namen *organische* Verbindungen zusammen und stellte sie den mineralischen oder *anorganischen* Verbindungen gegenüber. Die organische Chemie war die Chemie der Pflanzen- und Thierstoffe oder der Substanzen, welche aus jenen durch chemische Umwandlung erhalten werden konnten. Man glaubte einen wesentlichen Unterschied zwischen den organischen und anorganischen Verbindungen darin zu finden, dass diese sich aus den Elementen darstellen liessen, jene aber nicht, ein Unterschied, welcher zuerst (1828) durch die Entdeckung *Wöhler*'s, dass sich Harnstoff auch ausserhalb des thierischen Organismus künstlich herstellen lässt, verwischt wurde. Als bald darauf noch andere, bisher nur in Pflanzen- und Thierorganismen bekannte Körper aus den Elementen dargestellt wurden, musste jene Unterscheidung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen völlig fallen.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass auch andere Unterscheidungsmerkmale, welche man früher zwischen organischen und anorganischen Verbindungen aufzufinden glaubte, nicht stichhaltig sind, so definirt man jetzt die organische Chemie als die Chemie der *Kohlenstoffverbindungen,* da alle aus dem Thier und Pflanzenreich stammenden Körper stets Kohlenstoff enthalten, und behandelt die Kohlenstoffverbindungen wegen ihrer überaus grossen Zahl in einem besonderen Kapitel, welches man hergebrachter Weise noch *organische Chemie* nennt.

Die organischen Verbindungen enthalten ausser Kohlenstoff als dem wesentlichen Bestandtheil noch meist Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, und die bei weitem grösste Anzahl der organischen Verbindungen besteht aus diesen vier Elementen. Aber auch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Jod,

Schwefel, Phosphor, sowie Arsen, Quecksilber und die übrigen Metalle sind in organischen Verbindungen bekannt.

Der Kohlenstoff kann mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu folgenden Combinationen zusammentreten:



CH; CO; CN. CHO; CHN; CNO. CHNO.

In diesen Combinationen können H, O, N als Repärsentanten der 1, 2 und 3 werthigen Grundstoffe betrachtet und durch die ihnen gleichwerthigen Elemente oder zusammengesetzten Radikale ersetzt werden, wodurch wir eine unübersehbare Anzahl von Verbindungen erhalten.

Elementaranalyse.

Unter der überaus grossen Menge der organischen Verbindungen ist es nur für äusserst wenige gelungen, charakteristische Erkennungsmittel zu entdecken, wie wir sie für die anorganischen Verbindungen kennen, deren Zusammensetzung wir meistens durch wenige Versuche mit voller Sicherheit festzustellen im Stande sind. Die überwiegende Anzahl der organischen Verbindungen lässt sich nur erkennen durch Ermittelung ihrer physikalischen Eigenschaften und besonders ihrer quantitativen Zusammensetzung durch die sog. *Elementaranalyse*. Diese hat nicht allein die Aufgabe, die Elemente, aus welchen eine Verbindung besteht, festzustellen, sondern auch die Gewichtsverhältnisse zu bestimmen, in welchen die Elemente in der Verbindung enthalten sind. Man beschränkt sich hierbei gewöhnlich auf die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs, da die anderen Elemente nach den Methoden der gewöhnlichen chemischen Analyse bestimmt werden.

Die Methode, welche man zu diesem Zweck anwendet, besteht darin, dass man den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser und den Stickstoff in Ammoniak überführt. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wird die Substanz verbrannt und zwar dadurch, dass dieselbe mit der 20—30 fachen Menge Kupferoxyd geglüht wird, wobei der Kohlenstoff und Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser verbinden. Um den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, wird die Substanz mit festem Aetzkali erhitzt. Folgende schematische Figur mag die Haupttheile des Apparates veranschaulichen:

Das 0·7 M. lange Rohr a b Fig. 23 von schwerschmelzbarem Glase ist beiderseits mit luftdichten Korken verschlossen durch welche kurze, enge

Fig. 23



Glasröhren gehen. Das Rohr enthält bei c einen Asbestpfropf und dann von c bis d eine Schicht frisch geglühtes Kupferoxyd, zwischen d und e die mit Kupferoxyd gemengte, vorher genau abgewogene Substanz. Dann kommt bis f eine Schicht Kupferoxyd und darauf ein Asbestpflock. Dieses Rohr wird in eigens dazu construirten Oefen entweder durch glühende Kohlen oder durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt und zwar so, dass man von c aus anfangend mit dem Erhitzen ganz allmählich nach dem anderen Ende hin fortschreitet. Sobald die Erhitzung bei d beginnt, entsteht Wasserdampf und Kohlensäure, welche mit der im Rohr enthaltenen atmosphärischen Luft durch das Glasrohr bei a entweichen. Hier treten die gasförmigen Producte zuerst in das Glasrohr g, welches Stücke von frisch geglühtem Chlorcalcium enthält, von welchem der Wasserdampf vollständig zurückgehalten wird. Die Kohlensäure geht dann durch den *Liebig*'schen Kugelapparat k, der mit concentrirter Kalilauge gefüllt ist. Das Kali absorbirt die Kohlensäure, die Luft entweicht, nimmt aber stets etwas Wasserdampf von der Kalilauge mit fort, welcher durch das im Rohr i enthaltene Chlorcalcium wieder aufgenommen wird. Während der Verbrennung ist das Rohr am anderen Ende b geschlossen, so dass die Verbrennungsproducte nicht dort entweichen können. Nach Beendigung der Verbrennung leitet man durch das Rohr einen sehr langsamen Strom von atmosphärischer Luft, welche durch das mit Kalistücken gefüllte Rohr t von Kohlensäure und durch das Chlorcalcium enthaltende Rohr r von Wasserdampf befreit ist. Hierdurch führt man die im Rohr a b noch enthaltene Kohlensäure und Wasserdampf durch die Röhren g, k und i. Die Gewichtszunahme des Rohres g ist die bei der Verbrennung erhaltene Menge Wasser, die des Kugelapparates k und des Rohres i das Gewicht der entstandenen Kohlensäure.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschieht in einem ähnlichen Apparat. Eine abgewogene Menge der Substanz wird mit Aetzkalk, welcher mit Kalilauge gelöscht ist, in dem Glasrohr a b erhitzt, das entstandene Ammoniak in einem mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat aufgefangen und meist dadurch bestimmt, dass man den beim Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade zurückbleibenden Salmiak wägt.

Handelt es sich um die Analyse einer Flüssigkeit, so füllt man mit derselben ein vorher gewogenes kleines Glaskügelchen (von ungefähr $^1/_{10}$ CC. Inhalt), das aus einem Glasfaden geblasen ist, schmilzt die Spitze zu und erhält durch abermalige Wägung das Gewicht der Flüssigkeit. Das Kügelchen bringt man mit Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, in welcher es durch vorsichtiges Erwärmen gesprengt wird, so dass der Inhalt sich über das Kupferoxyd ergiesst.

Aus dem so gefundenen Gewicht des Wassers, der Kohlensäure und des Salmiaks wird die Menge Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff berechnet, welche in der angewandten Menge Substanz enthalten war. Hieraus berechnet man in der Regel die procentische Zusammensetzung. Hat man sich durch besondere Versuche überzeugt, dass die Substanz keins der übrigen Elemente enthält, so ist der dann etwa an 100 fehlende Rest Sauerstoff.

Zur Untersuchung einer organischen Substanz auf andere Elemente wird eine kleine Menge derselben mit einem Gemisch von Salpeter und Soda geglüht, die Schmelze dann nach dem gewöhnlichen Gang, wie ihn die analytische Chemie vorschreibt, untersucht.

Wie man aus der procentischen Zusammensetzung die Formel der betreffenden Substanz herleitet, mag durch einige Beispiele erläutert werden:

Aus 0·315 Grm. reiner Essigsäure (Eisessig) erhielt man beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

$$0{\cdot}462 \text{ Grm. Kohlensäure} = \frac{0{\cdot}462 \,.\, 12}{44} = 0{\cdot}126 \text{ Grm. Kohlenstoff,}$$

$$0{\cdot}189 \text{ Grm. Wasser} = \frac{0{\cdot}189 \,.\, 2}{18} = 0{\cdot}021 \text{ Grm. Wasserstoff.}$$

Mithin enthalten 100 Grm. Essigsäure:

$$\frac{0{\cdot}126 \,.\, 100}{0{\cdot}315} = 40{\cdot}00 \text{ Grm. Kohlenstoff,}$$

$$\frac{0{\cdot}021 \,.\, 100}{0{\cdot}315} = 6{\cdot}67 \text{ Grm. Wasserstoff.}$$

Der Rest ist Sauerstoff, da die Essigsäure keines der anderen Elemente enthält:

	40·00 pCt. Kohlenstoff,
	6·67 pCt. Wasserstoff,
	46·67
	100·00
also:	53·33 pCt. Sauerstoff.

Diese procentische Zusammensetzung lässt sich durch die chemischen Zeichen C, H und O ausdrücken. Wir erhalten die Indices für diese Zeichen, wenn wir die obigen Gewichtsmengen durch die Verbindungsgewichte der Elemente dividiren:

$$\frac{40{\cdot}00}{12} = 3{\cdot}33 \qquad \frac{6{\cdot}67}{1} = 6{\cdot}67 \qquad \frac{53{\cdot}33}{16} = 3{\cdot}33.$$

Wir erhalten also als Ausdruck für die procentische Zusammensetzung die Formel $C_{3\cdot33}\,H_{6\cdot67}\,O_{3\cdot33}$, oder da sich 3·33 : 6·67 : 3·33 = 1 : 2 : 1 verhalten, CH_2O. Aber jedes Multiplum dieser Formel $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$ u. s. w. drückt ebenfalls die procentische Zusammensetzung der Essigsäure aus. Um uns für eine dieser Formeln zu entscheiden, müssen wir die Frage zu beantworten suchen, welche Menge Essigsäure denselben chemischen Wirkungswerth als Säure ausübt, wie eine bestimmte Menge einer anderen bekannten Säure, z. B. der Salzsäure, — wir müssen untersuchen, welche Menge Essigsäure dem Gewicht eines Moleküls Salzsäure HCl *äquivalent* ist. Als Maassstab für die Aequivalenz dieser beiden Säuren wählen wir das einwerthige Silber, und wir sehen diejenigen Mengen der beiden Säuren als äquivalent an, welche ein Ver-

indungsgewicht = 108 Gewth. Silber gegen 1 Vbg. = 1 Gewth. Wasserstoff ntauschen. Wir wissen, dass diese Menge Salzsäure = 36·5 Gewth. ist und rechnen für Essigsäure die entsprechende Zahl aus der Analyse des essigaren Silberoxydes, bei welcher wir den Silbergehalt durch Glühen einer ewogenen Menge des Salzes im Porcellantiegel erhalten. Die Analyse s essigsauren Silberoxydes hat ergeben:

Kohlenstoff	— 14·4	: 12	= 1·2 = 2
Wasserstoff	— 1·8	: 1	= 1·8 = 3
Sauerstoff	— 19·2	: 16	= 1·2 = 2
Silber	— 64·6	: 108	= 0·6 = 1

Hiernach würde die Formel des essigsauren Silberoxydes $C_2H_3AgO_2$ d die der Essigsäure selbst $C_2H_4O_2$ sein, da ein Atom Ag ein Atom H bstituirt. Die Formel $C_2H_4O_2$ ergibt als das Verbindungsgewicht der igsäure die Zahl 60, es haben somit 60 Gwth. Essigsäure denselben mischen Wirkungswerth wie 36·5 Gwth. Salzsäure, diese Mengen der iden Säuren sind also äquivalent.

Die Elementaranalyse der *Bernsteinsäure* gibt die procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	— 40·68
Wasserstoff	— 5·08
Sauerstoff	— 54·24
	100·00

ieraus berechnet sich:

$$\text{Für Kohlenstoff } \frac{40{\cdot}68}{12} = 3{\cdot}39 = 2$$

$$\text{Wasserstoff } \frac{5{\cdot}08}{1} = 5{\cdot}08 = 3$$

$$\text{Sauerstoff } \frac{54{\cdot}24}{16} = 3{\cdot}39 = 2$$

so die Formel $C_2H_3O_2$ oder ein Multiplum derselben als der Ausdruck für e procentische Zusammensetzung. Aus dem Natronsalz, welches 28·4 pCt. Na thält, leiten wir das Aequivalentgewicht 59 ab, welches der Formel $C_2H_3O_2$ tspricht. Aber die Bernsteinsäure bildet noch ein zweites, ein saures atronsalz mit 16·43 pCt. Na, woraus sich für die Säure das Aequivalent 16 ergibt. Das erste Salz wird durch die Formel $C_2H_2NaO_2$, das zweite rch $C_4H_5NaO_4$ ausgedrückt. Verdoppeln wir die erste Formel, so haben ir $C_4H_4Na_2O_4$, und wir sehen, dass die Bersteinsäure $C_4H_6O_4$ ist, und dass ei Atome durch ein einwerthiges Metall vertretbarer Wasserstoff vorden sind, die Bernsteinsäure ist also eine zweibasische Säure. Die Formeln r die beiden Natronsalze sind demnach $C_4H_5NaO_4$ und $C_4H_4Na_2O_4$.

Die Elementaranalyse des *Anilins* hat ergeben, dass dasselbe besteht s: 77·419 *pCt. Kohlenstoff,* 7·527 Wasserstoff und 15·054 Stickstoff. Durch

Division dieser Zahlen durch die Verbindungsgewichte der betreffend Elemente erhalten wir:

$$\frac{77 \cdot 419}{12} = 6 \cdot 451 \qquad \frac{7 \cdot 527}{1} = 7 \cdot 527 \qquad \frac{15 \cdot 054}{14} = 1 \cdot 075$$

Diese Quotienten verhalten sich aber wie 6 : 7 : 1, weshalb wir die proc tische Zusammensetzung des Anilins durch die Formel C_6H_7N ausdrück können. Ob diese Formel als Aequivalentformel anzusehen ist, entscheid wir durch Vergleichung des Anilins mit einer bekannten, chemisch ähnlich Verbindung und zwar mit dem Ammoniak NH_3. Bekanntlich verbindet si NH_3 mit HCl zu Salmiak und zwar im Verhältniss von 17:36·5 Gewichtstheile Auch Anilin verbindet sich direkt mit Salzsäure zu einem dem Salmiak ähnlich Körper. Wir werden also als Aequivalentgewicht des Anilins diejenige Me zu betrachten haben, welche sich mit 36·5 Gewth. HCl verbindet. Zur Erm telung dieser Zahl bestimmen wir die Menge Chlor, welche in einer ab wogenen Menge der Verbindung von Salzsäure mit Anilin enthalten ist. Di Verbindung löst man in Wasser, fällt durch salpetersaures Silberoxyd d Chlor und berechnet aus der erhaltenen Menge Chlorsilber das Chlor. Es liefert 0·259 Grm. der salzsauren Verbindung 0·287 Grm. Chlorsilber, welch 0·071 Grm. Cl oder 0·073 Grm. HCl entsprechen. Also 0·259 Grm. enthalt 0·073 Grm. HCl oder mit 0·073 Grm. HCl sind 0·186 Grm. Anilin verbund Hieraus berechnet sich, dass mit 36·5 Grm. HCl 93 Grm. Anilin verbund sind, mithin sind 93 Grm. Anilin und 17 Grm. NH_3 gleichwerthig. Die obi Formel C_6H_7N ergibt als das Verbindungsgewicht gleichfalls 93, es ist die Formel also als die Aequivalentformel des Anilins zu betrachten.

Dampfdichte.

Das Studium der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbi dungen hat manche interessante Beziehung kennen gelehrt, welche zwisch diesen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung einer Ve bindung existirt. Namentlich ist hierher die Beziehung zwischen de Volumgewicht der gas- oder dampfförmigen Verbindungen, der *Dampfdich* und deren Verbindungsgewicht zu zählen. Dividirt man das Verbindung gewicht a der gasförmigen Grundstoffe oder Verbindungen durch d Volumgewicht s derselben, so ergeben sich für die bekannteren Körper f gende Werthe:

Name	Zeichen	Vbg.	V. G.	a|s	V. G. des H
Wasserstoff	H	1	0·069	14·45	1
Stickstoff	N	14	0·969	14·45	14
Sauerstoff	O	16	1·105	14·45	16
Chlor	Cl	35·5	2·45	14·45	35·5
Salzsäure	HCl	36·5	1·262	28·90	18·2
Ammoniak	NH_3	17	0·589	28·90	8·2
Kohlensäure	CO_2	44	1·522	28·90	22
Kohlenoxyd	CO	28	0·969	28·90	14

Name	Zeichen	Vbg.	V. G.	a/s	V. G. des H=1
Schwefelwasserstoff	H_2S	34	1·176	28·90	17
Grubengas	CH_4	16	0·533	28·90	8
Oelbildendes Gas	C_2H_4	28	0·967	28·90	14
Schweflige Säure	SO_2	64	2·211	28·90	32
Phosphorwasserstoff	PH_3	34	1·175	28·90	17
Stickstoffoxydul	N_2O	44	1·522	28·90	22
Stickstoffoxyd	NO	30	1·038	28·90	15
Schwefeldampf	S	32	2·210	14·45	32
Joddampf	J	127	8·72	14·45	127
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	2·076	28·90	30
Alkohol	C_2H_6O	46	1·591	28·90	23
Essigäther	$C_4H_8O_2$	88	3·044	28·90	44
Blausäure	HCN	27	0·935	28·90	13.5
Wasserdampf	H_2O	18	0·622	28·90	9
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	9·19	28·90	130
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	325	11·25	28·90	162.5

Was wir hier an einigen Beispielen sehen, bestätigt sich durchweg: der Quotient a/s ist bei allen gasförmigen Grundstoffen = 14·45, bei Verbindungen 28·9, also das Doppelte. Den Quotienten a/s nennt man das *specifische Volumen* der gasförmigen Körper. Dieselbe Beziehung findet aber auch statt bei erst in höheren Temperaturen gasförmigen Verbindungen, die Bestimmung der Dampfdichte solcher Verbindungen ist deshalb für die Chemie von grossem Interesse. Wir verstehen bekanntlich unter dem Volumgewicht eines gasförmigen Körpers die Zahl, welche uns angibt, wie viel mal das betreffende Gas schwerer ist als ein gleiches Volumen Luft, bei derselben Temperatur, und unter demselben Drucke. Zur Bestimmung des Volumgewichts der Dämpfe wird gewöhnlich eine Methode angewandt, welche von *Dumas* herrührt und darin besteht, dass man das Gewicht des Dampfes ermittelt, welcher bei einer bestimmten Temperatur unter normalem Druck einen gegebenen Raum erfüllt und dieses Gewicht mit dem Gewicht der atmosphärischen Luft vergleicht, welche bei derselben Temperatur und demselben Druck denselben Raum einnimmt. Dazu wird ein Glaskolben von circa 400 bis 500 CC. Inhalt mit engem Halse, der in eine feine Spitze ausgezogen ist, genau gewogen, dann etwas erwärmt, die Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, worauf beim Abkühlen 5 bis 10 CC. der Flüssigkeit eindringen. Der Kolben mit der Flüssigkeit wird so weit in ein Quecksilber- oder Paraffinbad getaucht, dass nur die äusserste Spitze heraussieht, und dann 30 bis 40° über den Siedepunkt der Flüssigkeit erhitzt. Die entstehenden Dämpfe treiben alle Luft aus dem Kolben und erfüllen denselben. Sobald keine Dämpfe aus der feinen Oeffnung entweichen, schmilzt man die Spitze mit dem Löthrohr zu, bestimmt die Temperatur des Bades durch ein eingetauchtes Thermometer und liest den eben stattfindenden Luftdruck an einem Barometer ab. Der Kolben wird aus dem Bade genommen und nach dem

Erkalten gewogen. Der Inhalt des Kolbens wird dadurch bestimmt, dass man die Spitze unter Quecksilber abbricht und das den Kolben erfüllende Quecksilber in einem nach CC. eingetheilten Cylinder misst.

Ist der Inhalt des Kolbens V, das Gewicht des mit Luft gefüllten Kolbens P, des mit Dampf gefüllten P', die Temperatur des Bades t, so ist, wenn die Wägungen bei normalem Luftdruck geschehen sind und P^0 das Gewicht des leeren Kolbens ist, das Gewicht der in ihm enthaltenen Luft

$$P'' = V.\ 0{\cdot}00129,$$
$$P^0 = P - V.\ 0{\cdot}00129,$$

das Gewicht des Dampfes aber (bei t^0):

$$p = P' - P^0.$$

Bei 0^0 würde also das Gewicht des den Kolben erfüllenden Dampfes sein

$$P''' = p.\ (1 + 0{\cdot}00366\ t)$$

und hieraus ergibt sich (wenn man von einigen anderen das Endresultat nicht wesentlich ändernden Correctionen absieht) das Volumgewicht des Dampfes:

$$S = \frac{P'''}{P''}$$

Fig. 24



Nach einer von *Hofmann* angegebenen sehr instruktiven Methode bestimmt man die Dampfdichte, indem man das Volumen ermittelt, welches ein bestimmtes Gewicht einer Verbindung in Dampfform einnimmt, wenn man dieselbe in die Torri celli'sche Leere bringt. Der in Fig. 24 abgebildete Apparat besteht aus einem oben geschlossenen, calibrirten Glasrohr, von etwa 1 M. Länge und 15 bis 20 Mm. Durchmesser, welches mit Quecksilber gefüllt ist und mit dem untern Ende in Quecksilber taucht. Die zu untersuchende Verbindung wird mit Hülfe eines kleinen Glasgefässes G, welches etwa 0·020 bis 0·100 Grm. Wasser fasst, in die Barometerleere gebracht. Der eingeschliffene Glasstöpsel springt beim Eintritt des Gefässes in den leeren Raum sogleich heraus. Um das Barometerrohr auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen, ist dasselbe mit einem Glasrohr AB umgeben, welches unten bei K durch einen Kork auf demselben befestigt ist. Der Dampf von siedendem

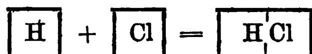
Wasser oder einer anderen Flüssigkeit strömt durch die Oeffnung O in den Zwischenraum zwischen Barometerrohr und Hülle und bei C wieder aus. Der Barometerstand, sowie der Druck, unter welchem der Dampf sich befindet, wird mit hinreichender Genauigkeit mit einem gewöhnlichen Meterstab gemessen. Das Volumen des Dampfes wird dann auf 0^0 und einen Druck von 760 Mm. reducirt und mit dem Gewicht eines gleich grossen Volumen Luft vergleichen.

Die auf die eine oder andere Weise ermittelten Dampfdichten aller Substanzen, deren Formel auf andere Weise festgestellt ist, zeigen, dass die obige Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Volumgewicht des Dampfes eine allgemeine ist, wie aus den in obiger Tabelle mitgetheilten Beispielen hervorgeht. Wir sind also berechtigt, die Formel aus der Dampfdichte herzuleiten. Durch die Elementaranalyse des Terpentinöls erhalten wir die Formel C_5H_8 als den Ausdruck für die procentische Zusammensetzung 88·2 pCt. Kohlenstoff und 11·8 pCt. Wasserstoff. Die Formel gibt das Verbindungsgewicht 68. Die gefundene Dampfdichte desselben ist 4·7. Hiernach wäre das Verbindungsgewicht desselben a=28·9.4·7=135·8, also sehr nahe 136, weshalb wir die Formel des Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ schreiben. Aus demselben Grunde drücken wir die Zusammensetzung des Eisenchlorids durch die Formel Fe_2Cl_6 und nicht durch $FeCl_3$ aus.

Das Gesetz der specifischen Volumina zeigt, dass die Verbindungsgewichte aller gas- und dampfförmigen Verbindungen denselben Raum einnehmen. Man nennt diejenige Gewichtsmenge einer Verbindung, welche im gasförmigen Zustande den Raum zweier Verbindungsgewichte Wasserstoff einnimmt, das *Molekulargewicht* oder das Gewicht eines *Moleküls* der Verbindung. Wir drücken die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen durch Formeln aus, welche uns das Molekulargewicht derselben angeben (*Molekularformeln*). Das Molekulargewicht solcher Verbindungen, welche im dampfförmigen Zustande nicht bekannt sind, können wir nur dadurch bestimmen, dass wir dieselben mit anderen, ähnlichen Körpern, deren Dampfdichte zu ermitteln ist, vergleichen.

Als Maassstab für die Verbindungsgewichte der Elemente haben wir den Wasserstoff als Einheit gewählt, setzt man auch bei dem Volum-Gewicht der gasförmigen Körper das Gewicht der Volumeneinheit Wasserstoff = 1 und berechnet hiernach die Volumen-Gewichte aller übrigen Gase, so erhält man für die oben genannten Körper die in der letzten Columne obiger Tabelle enthaltenen Zahlen. Aus diesen geht hervor, dass bei den gasförmigen Elementen das V. G. gleich dem Verbindungsgewicht ist, bei den Verbindungen die Hälfte des Molekulargewichts beträgt, eine Regel, die schon in dem oben Gesagten enthalten, aber in dieser Form besser geeignet ist für die Berechnung des Volum-Gewichtes gasförmiger Körper. Da das absolute Gewicht eines Liter Wasserstoff = 0·0895 Grm. ist, so lässt sich das absolute Gewicht eines Liter der verschiedenen gasförmigen Verbindungen leicht durch Multiplikation mit dem halben Molekulargewicht finden.

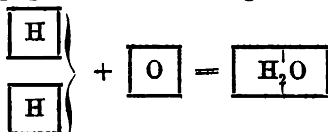
Vergleicht man das Volumen der gasförmigen Verbindungen mit dem Vol. der Bestandtheile, aus welchen dieselben hervorgehen, oder in welche wir dieselben zerlegen können, so findet man eine höchst einfache Beziehung zwischen beiden. Bringt man zu gasförmiger Salzsäure, welche über Quecksilber aufgefangen ist, ein Stückchen Natrium, so verbindet sich dieses mit dem Chlor, während sich das Vol. des Gases um die Hälfte vermindert. Den Rückstand erkennen wir als Wasserstoff. Ein Gemisch aus 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor giebt beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens Salzsäure ohne Veränderung des Volumens. Die Salzsäure besteht also aus 1 Vol. H und 1 Vol. Cl, welche sich zu 2 Vol. verbinden. Diesen Vorgang können wir durch folgendes Schema veranschaulichen, wenn wir gleiche Volumen durch gleiche Quadrate darstellen, in welche wir die Zeichen des Elementes setzen:



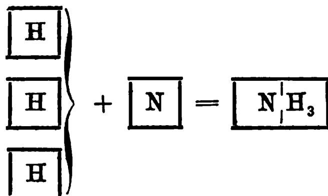
Bekanntlich erhält man durch Elektrolyse des Wassers die Bestandtheile desselben und zwar 2 Vol. H und 1 Vol. O. Durch Mischung von 2 Vol. H und 1 Vol. O erhält man Knallgas, welches geradeauf Wasser bildet. Das V. G. der Gasmischung, welche wir Knallgas nennen, ist aber:

2 Vol. H	wiegen 2 . 0·0692 =	0·1384
1 Vol. O	wiegt	1·106
3 Vol.	wiegen	1·2444,

also 1 Vol. 0·4147. Das durch Versuche gefundene V. G. des Wasserdampfes ist aber 0·622, es verhält sich 0·4147 : 0·622 = 2 : 3, folglich sind aus 3 Vol. Knallgas 2 Vol. Wasserdampf geworden, wie es folgendes Schema veranschaulicht:



Lässt man ferner durch Ammoniak, welches über Quecksilber aufgefangen ist, längere Zeit elektrische Funken schlagen, so zersetzt man das Ammoniak und erhält unter Verdoppelung des ursprünglichen Volumens ein Gemenge aus Stickstoff und Wasserstoff, welches aus 1 Vol. N und 3 Vol. H besteht. Es geben also 1 Vol. N und 3 Vol. H nicht 4, sondern 2 Vol. Ammoniak:



Wir sehen also aus diesen Beispielen, dass

1 Vol. + 1 Vol. sich zu 2 Vol. verbinden,
1 „ + 2 „ „ „ 2 „ „
1 „ + 3 „ „ „ 2 „ „

Fügen wir noch den freilich seltenen Fall hinzu, dass

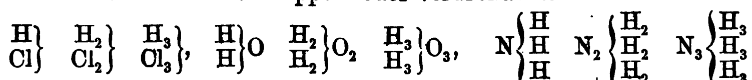
1 Vol. + 4 Vol. sich zu 2 Vol. verbinden,

so kennen wir die wichtigsten bei chemischen Verbindungen vorkommenden Volumenverhältnisse. Sehen wir von diesem vierten Fall ab, so haben wir in den drei ersten Verbindungsverhältnissen die Repräsentanten, die Vorbilder für die bei weitem meisten Verbindungen, und wir können allgemein sagen, dass, wenn gasförmige Körper sich mit einander verbinden,

sich entweder 1 *Vol. mit* 1 *Vol., oder* 1 *Vol. mit* 2 *Vol., oder endlich* 1 *Vol. mit* 3 *Vol. verbinden, dass aber die Verbindung stets* 2 *Vol. einnimmt.*

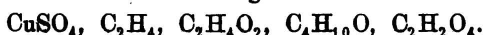
Die einfachen und allbekannten Verbindungen Salzsäure HCl, Wasser H_2O und Ammoniak NH_3 sind als die Vorbilder, die *Typen* aller übrigen Verbindungen zu betrachten, und wir erhalten aus denselben durch Vertretung der Bestandtheile durch äquivalente Mengen anderer Elemente oder zusammengesetzter Radikale die verschiedensten chemischen Verbindungen.

In Bezug auf diese Vertretung durch zusammengesetzte Radikale ist zu bemerken, dass von ihnen dasselbe wie von den Elementen gilt: wir kennen ein-, zwei- und dreiwerthige Radikale. So ist im Alkohol C_2H_6O ein einwerthiges Radikal Aethyl C_2H_5, in der Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ ein zweiwerthiges $C_4H_4O_2$ und im Chloroform $CHCl_3$ ein dreiwerthiges Radikal CH enthalten. Die typischen Formeln werden übersichtlicher, wenn sie in ähnlicher Anordnung, wie die obigen Schemata geschrieben werden, wobei es dann erforderlich ist, dass wir für die Vertretung durch mehrwerthige Radikale diese Formeln verdoppeln oder verdreifachen:



$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3, \quad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \quad N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. \quad N_3\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$$

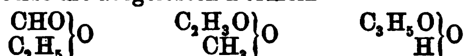
Durch die chemischen Formeln drücken wir nicht allein die procentische Zusammensetzung einer Verbindung, sondern auch das Gewicht der Moleküle aus. Wir können hierbei die Zeichen der Elemente, welche eine chemische Verbindung bilden mit ihren Indices unmittelbar an einander reihen in der Weise wie wir es bisher gethan haben. Wir schreiben



$$CuSO_4, \quad C_2H_4, \quad C_2H_4O_2, \quad C_4H_{10}O, \quad C_2H_2O_4.$$

Solche Formeln nennt man *empirische Molekularformeln*. Die zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs und namentlich diejenigen, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, die isomeren Verbindungen, haben das Bedürfniss nach Formeln fühlbar gemacht, welche ausserdem noch die Beziehungen ausdrücken, in welchen die betreffende Verbindung zu andern steht, welche uns über die chemische Natur der Verbindung eine Vorstellung geben. Einige Beispiele mögen den Vortheil solcher *rationellen* Formeln zeigen. Die Formel $C_2H_4O_2$ drückt nur die Zusammensetzung des Essigsäuremoleküls aus. Durch die typische Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ tragen wir ausserdem noch der Thatsache Rechnung, dass in der Essigsäure ein besonderer Atomcomplex C_2H_3O enthalten ist, welcher in andere Verbindungen übergeführt werden kann, dass

die in der Säure enthaltenen 4 Atome Wasserstoff eine verschiedene Rolle spielen, dass 3 sich anders verhalten als das vierte. Denn dieses lässt sich z. B. durch ein Metall jene durch Chlor ersetzen. Die empirische Formel $C_3H_6O_2$ drückt die Zusammensetzung des Moleküls mehrerer isomerer Verbindungen aus. Erst die aufgelösten Formeln



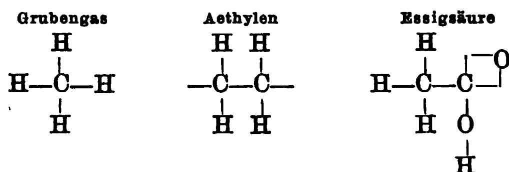
lassen die chemische Natur der Verbindungen erkennen. Die erste Formel zeigt, dass Ameisensäure-Aethyläther, die 2. dass Essigsäure-Methyläther und die 3. dass Propionsäure gemeint sei.

In neuerer Zeit hat man um gewisse Beziehungen zu andern Verbindungen noch deutlicher hervortreten zu lassen, die Formeln noch mehr aufgelöst und eine Bezeichnung eingeführt, bei welcher die Werthigkeit der Elemente, welche die Verbindung bilden, zur Anschauung gebracht wird. Man bezeichnet den H, O, N und C als Repräsentanten der 1, 2, 3 und 4 werthigen Elemente mit



in welchem Zeichen die Striche die Anzahl der Verwandtschaftseinheiten andeuten.

Mit Hülfe dieser Zeichen stellt man Formeln auf, welche man *Constitutionsformeln* nennt. Man schreibt z. B.



Es geht aus diesen Formeln hervor, dass beim Grubengas und der Essigsäure alle Verwandtschaftseinheiten gebunden sind, man nennt solche Verbindungen *gesättigt;* das Aethylen ist eine *ungesättigte* Verbindung, es sind in demselben noch 2 Verwandtschaftseinheiten frei, welche z. B. im Chloräthylen durch 2 Atome Chlor gebunden sind.

Homologe Reihen.

Unter der grossen Zahl chemischer Verbindungen des Kohlenstoffs finden sich viele, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften einander ähnlich sind und in ihrer chemischen Zusammensetzung eine eben so grosse Uebereinstimmung zeigen. Nach ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich solche Verbindungen in eine Reihe ordnen, in welcher die aufeinander folgenden Glieder nur um CH_2 oder nCH_2 von einander abweichen. Solche Verbindungen nennt man *homologe Verbindungen* und eine Reihe solcher Körper eine *homologe Reihe.* Eine der bekanntesten ...ngsten homologen Reihen ist die sog. *Fettsäurereihe* und die Reihe

der entsprechenden Alkohole, deren Glieder im Folgenden zusammengestellt sind:

Säuren.		Alkohole.	
Ameisensäure	$C H_2 O_2$.	Holzgeist	$C H_4 O$.
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$.	Alkohol	$C_2 H_6 O$.
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$.	Propylalkohol	$C_3 H_8 O$.
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$.	Butylalkohol	$C_4 H_{10} O$.
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$.	Amylalkohol	$C_5 H_{12} O$.
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$.	Capronylalkohol	$C_6 H_{14} O$.
Oenanthsäure	$C_7 H_{14} O_2$.	Oenanthylalkohol	$C_7 H_{16} O$.
Caprylsäure	$C_8 H_{16} O_2$.	Caprylalkohol	$C_8 H_{18} O$.
Pelargonsäure	$C_9 H_{18} O_2$.	—	—
Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$.	—	—
—		—	—
Laurostearinsäure	$C_{12} H_{24} O_2$.	—	—
—		—	—
Myristinsäure	$C_{14} H_{28} O_2$.	—	—
—	—	—	—
Palminitsäure	$C_{16} H_{32} O_2$.	Cetylalkohol	$C_{16} H_{34} O$.
Margarinsäure	$C_{17} H_{34} O_2$.	—	—
Stearinsäure	$C_{18} H_{36} O_2$.	—	—
—	—	—	—
Arachinsäure	$C_{20} H_{40} O_2$.	—	—
—	—	—	—
Behensäure	$C_{22} H_{44} O_2$.	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
Cerotinsäure	$C_{27} H_{54} O_2$.	Cerylalkohol	$C_{27} H_{56} O$.
—	—	—	—
—	—	—	—
Melissinsäure	$C_{30} H_{60} O_2$.	Myricylalkohol	$C_{30} H_{62} O$.

Alle einer homologen Reihe angehörenden Verbindungen sind um so ähnlicher, je näher sie in der Reihe zusammenstehen, alle zeigen aber dieselben chemischen Reaktionen, so dass man für dieselben ganz allgemeine Formeln aufstellen kann, so z. B. für obige Reihen:

Säuren $C_n H_{2n} O_2$. Alkohole $C_n H_{2n+2} O$,

worin wir für n jede ganze Zahl setzen können. Wie sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Glieder einer solchen Reihe mit der Zusammensetzung in ganz regelmässiger Weise ändern, das zeigt sich am besten bei der Beobachtung der Siedepunkte der Verbindungen. Für jede CH_2, welche eine solche Verbindung mehr enthält, erhöht sich in obigen Reihen der Siedepunkt um sehr nahe 19° C. Die Ameisensäure siedet bei 100°, die Essigsäure bei 119°, die Propionsäure bei 138°, die Buttersäure bei 157° u. s. w. Alkohol siedet bei 78°, Amylalkohol bei 78 + 3 . 19 = 135°, so dass sich der

Siedepunkt der übrigen Verbindungen aus dem Siedepunkt einer derselben berechnen lässt.

Es ist hier noch eine merkwürdige physikalische Eigenschaft der Elemente zu erwähnen. Durch die Versuche von *Dulong* und *Petit* über die specifische Wärme der Körper stellte sich heraus, dass das Atomgewicht einer grossen Anzahl von Elementen mit deren spec. Wärme in Beziehung stehe, dass das Produkt aus beiden eine constante Zahl oder mit anderen Worten, dass die spec. Wärme dem Atomgewicht der Elemente umgekehrt proportional sei. Neuere Versuche von *Regnault* über denselben Gegenstand haben dieses sog. *Dulong*'sche Gesetz bestätigt. In folgender Tabelle sind die betreffenden Zahlen zusammengestellt:

	At. Gew.	Spec. W.	Prod.		At. Gew.	Spec. W.	Prod.
S	32	0·2026	6·48	Co	59	0·1069	6·20
Se	79	0·0762	6·02	Zn	65	0·0955	6·20
P	31	0·1887	5·85	Cu	63·5	0·0951	6·02
Br	80	0·084	6·74	Pb	207	0·0314	6·50
J	127	0·054	6·88	Bi	208	0·0308	6·40
K	39	0·1695	6·16	Hg	200	0·0333	6·66
Na	23	0·2934	6·75	Ag	108	0·057	6·15
Mg	24	0·2499	6·00	Au	196	0·0324	6·35
Al	27·5	0·2144	5·90	Pt	198	0·0324	6·42
Mn	55	0·122	6·71	Sn	118	0·0562	6·63
Fe	56	0·1138	6·38	As	75	0·0814	6·10
Ni	58	0·1109	6·43	Sb	122	0·0508	6·20

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das *Dulong*'sche Gesetz, wenn auch nicht in aller Strenge, doch annährend richtig ist. Die geringen Abweichungen, welche sich in diesen Produkten zeigen, rühren daher, dass weder das Atomgewicht, noch die spec. Wärme mit voller Schärfe bestimmt werden kann; beide Zahlen sind stets nur Näherungswerthe. Mit voller Sicherheit geht aber aus diesen Zahlen hervor, dass die für einige Elemente früher gebräuchlichen Atomgewichte zu verdoppeln seien, um dem *Dulong*'schen Gesetz zu genügen. So nahm man früher das Atomgewicht des S=16, des Fe=28, des Pb=103·5 an, die angedeutete Beziehung verlangt aber für S = 32, Fe = 56, Pb = 207, Zahlen, welche auch aus chemischen Gründen angenommen werden müssen, so dass das *Dulong*'sche Gesetz als eine nicht unerhebliche Stütze für die in neuerer Zeit angenommenen Atomgewichte zu betrachten ist. Die Versuche von *Regnault* haben ergeben, dass die spec. Wärme des Kohlenstoffs in seinen allotropen Modificationen wesentlich verschieden ist.

In älteren Lehrbüchern der Chemie findet sich eine von der hier befolgten verschiedene Schreibweise der chemischen Formeln. Diese älteren Formeln drücken ausschliesslich das Gewichtsverhältniss aus, in welchem sich die Grundstoffe mit einander vereinigen, und da sich z. B. 1 Gwth. Wasserstoff mit 8 Gwth. Sauerstoff zu Wasser verbinden, so schrieb man die Formel

des Wassers HO, in welcher das Vbg. des $H = 1$, das des $O = 8$ ist. Da sich ferner 8 Gwth. Sauerstoff mit 103 Gwth. Blei verbinden, so nahm man als Vbg. des $Pb = 103$ an und schrieb die Formel des Bleioxydes PbO. Die Formel der Schwefelsäure war SO_3, worin $S = 16$. Da ferner durch Zusammenbringen von Bleioxyd PbO mit wasserfreier Schwefelsäure SO_3, eine Verbindung, schwefelsaures Bleioxyd, entsteht, so schrieb man dessen Formel $PbOSO_3$, indem man annahm, dass diese Verbindung auch die durch die Formel angedeuteten Bestandtheile enthalte. In ähnlicher Weise schrieb man $CuOSO_3$, $KOSO_3$, $AgONO_5$ u. s. w., und die für diese Verbindungen gebräuchlichen Namen schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd u. s. w. sind der Ausdruck der Ansicht von der Zusammensetzung dieser Körper. Dass aber diese Verbindungen und beispielsweise das schwefelsaure Bleioxyd nicht aus Schwefelsäure und Bleioxyd besteht, weil es daraus entsteht, geht wohl aus dem Umstande hervor, dass derselbe Körper auch auf andere Weise, aus anderen bekannten Verbindungen entstehen kann. Bringt man nämlich Bleisuperoxyd PbO_2 mit schwefliger Säure SO_2 zusammen, so entsteht die schwefelsaures Bleioxyd genannte Verbindung. Wollten wir dieser Entstehungsweise durch die chemische Formel Rechnung tragen, so müssten wir PbO_2SO_2 schreiben; ferner, wenn man Schwefelblei PbS mit rother, rauchender Salpetersäure erwärmt, so gibt diese einen Theil ihres Sauerstoffs an das Schwefelblei ab und es entsteht derselbe Körper, dessen Entstehung wir am besten durch die Formel $PbSO_4$ ausdrücken würden.

Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol durch den galvanischen Strom zersetzt, so tritt bekanntlich am negativen Pol Kupfer, am positiven Schwefelsäure und Sauerstoff auf. Diese elektrolytische Zersetzung lässt sich offenbar besser durch die Formel $CuSO_4$ als durch die früher gebräuchliche Formel $CuOSO_3$ veranschaulichen.

Diese und ähnliche Gründe haben zunächst dazu geführt, die Formeln in einfacherer Weise zu schreiben und z. B. bei den sauerstoffhaltigen Salzen diesen nicht getrennt, sondern vereinigt in die Formel aufzunehmen. Andere Betrachtungen und namentlich die weiter oben kennen gelernten Beziehungen zwischen Verbindungsgewicht und Dampfdichte der Körper waren die Veranlassung, dass man das Verbindungsgewicht gewisser Grundstoffe verdoppelte, um durch die chemischen Symbole nicht nur die Gewichts-, sondern auch die Volumenverhältnisse auszudrücken.

Die nach der einen Schreibweise geschriebenen Formeln lassen sich leicht in die andere übersetzen, so schreibt man einige der bekannten Verbindungen:

für $H = 1$, $O = 8$, $S = 16$, $Cl = 35{\cdot}5$, $Cu = 31{\cdot}7$, $K = 39$, $C = 6$, $Ag = 108$:

$KOSO_3$; $CuOSO_3$; $CuCl$; $AgONO_5$; $C_4H_4O_4$, ClO_5; HO.

für $H = 1$, $O = 16$, $S = 32$, $Cl = 35{\cdot}5$, $Cu = 63{\cdot}3$, $K = 39$, $C = 12$, $Ag = 108$:

K_2SO_4; $CuSO_4$; $CuCl_2$; $AgNO_3$; $C_2H_4O_2$; Cl_2O_5; H_2O.

I. Cyan.

Stickstoff und Kohlenstoff vereinigen sich, wenn dieselben bei Gegenwart eines Alkalimetalls in der Glühhitze zusammenkommen. Leitet man über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali Stickstoff, so bildet sich Cyankalium, leitet man Ammoniak über glühende Kohlen, so entsteht Cyanammonium. Gewöhnlich stellt man die Cyanverbindungen dar durch Glühen von stickstoffhaltiger (Thier-) Kohle mit kohlensaurem Kali.

Darst. Das Cyan C_2N_2 ($CN = Cy$) stellt man durch Erhitzen von Cyanquecksilber in einer Retorte dar, in ähnlicher Weise, wie Sauerstoff aus Quecksilberoxyd. Man erhält gasförmiges Cyan nebst Quecksilber, in der Retorte bleibt ein schwarzbrauner Körper (Paracyan) zurück, welcher dem Cyan isomer ist. Das Cyan fängt man über Quecksilber auf.

Eigensch. Das Cyan ist ein farbloses Gas vom V. G. 1·806, welches unter einem Druck von 4 Atmosphären sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Diese erstarrt bei — 35° zu einer eisähnlichen Masse. Das Cyan besitzt einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, reizt die Augen zu Thränen, ist giftig und verbrennt mit purpurrother Flamme zu Kohlensäure und Stickstoff. Wasser absorbirt das 4fache, Alkohol das 22fache Volum Cyangas. Diese Lösungen färben sich nach einiger Zeit braun, das Cyan zersetzt sich mit den Elementen des Wassers.

Das Cyan ist ein zusammengesetztes Radikal, welches sich in chemischer Beziehung dem Chlor, Jod und Brom ähnlich verhält, es wurde 1814 von *Gay-Lussac* dargestellt.

Verbindungen.

Cyanwasserstoffsäure, *Blausäure* HCy. Das Cyan verbindet sich mit Wasserstoff nicht direkt, die Verbindung wird (vergl. Chlorwasserstoffsäure) aus einem Cyanmetall, Cyankalium KCy und Schwefelsäure dargestellt. Beim Erwärmen des Gemisches entweicht gasförmige Blausäure:



$$2KCy + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCy.$$

Am vortheilhaftesten erhält man dieselbe durch Destillation von 10 Thl. Blutlaugensalz mit 7 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 14 Thl. Wasser. Der übergehende Wasserdampf, sowie die Blausäure werden in einem *Liebig*'schen Kühler möglichst abgekühlt und in einer mit Eis umgebenen Flasche, die etwas Wasser enthält, aufgesammelt.



$$2(4KCy, FeCy_2) + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 2KCy, 2FeCy_2 + 6HCy.$$

Nur die Hälfte des Cyans entweicht als Blausäure, während eine blaugrüne, unlösliche Verbindung von obiger Zusammensetzung zurückbleibt.

Leitet man die Dämpfe durch ein Rohr mit Chlorcalcium, welches mit Wasser von + 40° umgeben ist, so erhält man wasserfreie, gasförmige Blausäure, welche sich in einem von Eis und Kochsalz umgebenen Gefäss sa

einer klaren Flüssigkeit verdichtet. Dieselbe hat ein V. G. = 0·697, siedet bei + 27°, erstarrt bei — 15°. Das V. G. des Dampfes ist 0·935. Die Blausäure ist in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol mischbar. Dieselbe besitzt einen eigenthümlichen, bittermandelartigen Geruch und Geschmack und ist ein äusserst heftig wirkendes Gift, welches selbst in kleinen Mengen den Tod bewirkt.

Sie ist eine sehr schwache Säure, röthet Lackmuspapier kaum, verbindet sich mit den meisten Metalloxyden zu Cyanmetall unter Ausscheidung von Wasser. In den Apotheken hält man eine etwa 2 procentige Blausäure vorräthig, welche, mit noch mehr Wasser verdünnt, als Medicin angewandt wird. Gewöhnlich verwendet man zu diesem Zweck das Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser, welche als wirksame Substanz Blausäure enthalten (vergl. Bittermandelöl).

Die Blausäure wurde 1782 von *Scheele* entdeckt und 1815 von *Gay-Lussac* wasserfrei dargestellt.

Cyanmetalle. Von diesen werden die meisten aus Blausäure und Metalloxyd oder durch doppelte Zersetzung von Cyankalium mit Metallsalzen dargestellt. Die Cyanüre zeichnen sich durch die Neigung aus, Doppelcyanüre zu bilden.

Cyankalium KCy. Dasselbe erhält man durch Glühen von Blutlaugensalz für sich oder unter Zusatz von kohlensaurem Kali:



$$4KCy,FeCy_2 + K_2CO_3 = 5KCy + KCyO + CO_2 + Fe.$$

8 Thl. entwässertes Blutlaugensalz werden mit 3 Thl. Pottasche in einem eisernen Tiegel zusammengeschmolzen und die weisse Schmelze von dem Bodensatz abgegossen. Das Cyankalium enthält dann etwas cyansaures Kali, welches für die meisten Anwendungen nicht schädlich ist. Das Cyankalium schmilzt ohne Zersetzung zu erleiden, bei Luftzutritt verwandelt es sich in cyansaures Kali. In feuchter Luft zerfliesst es, in Wasser löst es sich sehr leicht auf, ebenso in heissem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol. Beim Kochen der Lösung in Wasser zerfällt es in Ammoniak und andere Zersetzungsprodukte. Es wirkt ebenso giftig wie Blausäure.

Cyanquecksilber $HgCy_2$. Man löst gelbes Quecksilberoxyd in Blausäure auf, verdampft und erhält beim Abkühlen Krystalle von wasserfreiem Cyanquecksilber. Leichter erhält man es durch Kochen von 1 Thl. Blutlaugensalz mit 2 Thl. schwefelsaurem Quecksilberoxyd in 8 Thl. Wasser. Es löst sich in 8 Thl. kaltem Wasser, von Salzsäure wird es unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber, Cyan und Paracyan.

Cyansilber AgCy entsteht als weisser, käsiger Niederschlag durch Zusetzen von KCy zu salpetersaurem Silberoxyd. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Cyankalium löslich unter Bildung eines Doppelsalzes *Cyankalium-Cyansilber* $KCyAgCy = KAgCy_2$, aus welcher Lösung das Silber weder durch Alkalien noch durch Chlormetalle gefällt wird. Es wird zur galvanischen Versilberung angewandt. Zur Herstellung einer ge-

eigneten Lösung, welche einen glänzenden Silberniederschlag gibt, wird 1 Theil salpetersaures Silberoxyd in möglichst wenig Cyankaliumlösung auf gelöst und mit der 100- bis 150fachen Menge Wasser verdünnt.

Cyangold $AuCy_3$ bildet mit KCy ein Doppelsalz $KCy,AuCy_3$, dessen Lösung zur galvanischen Vergoldung dient. Gold wird in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und mit soviel Cyankaliumlösung versetzt, bis eine klare Lösung entsteht und darauf die Flüssigkeit stark verdünnt.

Eisen und Platin bilden Doppelverbindungen, welche ein eigenthümliches Verhalten zeigen; beide Metalle lassen sich in denselben nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen.

Kaliumeisencyanür, $4\,KCy, FeCy_2 + 3\,H_2O$. *Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz.* Dasselbe krystallisirt in gelben Quadratoktaedern mit Endfläche, nach welcher dieselben auch spaltbar sind. Es ist in siedendem Wasser leichter als in kaltem löslich ($^{25}/_{100}$ bei 20°, $^{50}/_{100}$ bei 100°) unlöslich in Alkohol. Es ist luftbeständig, verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird zu einem weissen Pulver. Bei anfangender Glühhitze schmilzt es und zersetzt sich dabei in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Blausäure, mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxydgas:



$$K_4FeCy_6 + 6\,H_2O + 6H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO$$

Das Blutlaugensalz wird fabrikmässig dargestellt, indem man Kohle aus Thiersubstanzen (Horn, Leder, Blut u. s. w.) mit Pottasche und Eisen zusammenschmilzt. Die stickstoffhaltige Thierkohle wirkt in der Glühhitze auf die Pottasche ein, es entsteht Cyankalium und das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel, welcher entweder in den Thiersubstanzen oder als schwefelsaures Kali in der rohen Pottasche enthalten ist. Beim Auflösen der Schmelze in heissem Wasser wirkt das Cyankalium zersetzend auf das Schwefeleisen ein, es entsteht Blutlaugensalz und Schwefelkalium.



$$6\,KCy + FeS = 4\,KCy,FeCy_2 + K_2S.$$

Durch Eindampfen und Erkaltenlassen der Lauge erhält man rohes Blutlaugensalz, welches man durch Umkrystallisiren aus heisser Lösung reinigt.

Das Blutlaugensalz wird vorzugsweise in der Färberei angewandt, da es mit vielen Metallsalzen farbige Verbindungen bildet. Vor allen ist hier zu nennen das

Eisencyanürcyanid, *Berliner Blau* $3\,FeCy_2, 4\,FeCy_3$, welches man erhält durch Vermischen einer Auflösung von Blutlaugensalz mit Eisenchloridlösung:



$$3\,(4\,KCy,FeCy_2) + 2\,Fe_2Cl_6 = 3\,FeCy_2, 4\,FeCy_3 + 12\,KCl.$$

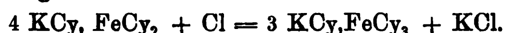
Dasselbe bildet einen schönblauen Niederschlag, der getrocknet einen metallischen Glanz besitzt. In Wasser ist es unlöslich, es löst sich in weit

saurem Ammon mit violetter, in Oxalsäure mit blauer Farbe (blaue Dinte), durch Kali wird es unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat in Blutlaugensalz verwandelt.

Das Berliner Blau wurde 1704 in Berlin von *Diesbach* und *Dippel* entdeckt.

Ferrocyanwasserstoffsäure $4\,HCy, FeCy_2$. Setzt man zu einer Auflösung, von Blutlaugensalz Salzsäure und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether, so scheiden sich weisse Blättchen aus, welche obige Zusammensetzung zeigen. Sie lösen sich in Wasser leicht auf, schmecken und reagiren stark sauer und bilden mit den meisten Basen sofort Doppelverbindungen. An der Luft wird die Säure bald blau. Durch Substitution des Wasserstoffs durch äquivalente Mengen der Metalle erhalten wir eine grosse Anzahl theils löslicher, theils unlöslicher Verbindungen. Die letzteren lassen sich durch wechselseitige Zersetzung aus Blutlaugensalz erhalten. Setzt man z. B. zu diesem eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen braunen Niederschlag: $2\,CuCy_2, FeCy_2$.

Kaliumeisencyanid, $3\,KCy, FeCy_3$ *Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz.* Leitet man in eine kalt gesättigte Auflösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit verdünnter Eisenchloridlösung keinen blauen Niederschlag gibt, und dampft dann die Lösung ein, so krystallisiren beim Erkalten rubinrothe Nadeln oder Tafeln aus. Das Chlor wirkt in folgender Weise:



$$4\,KCy, FeCy_2 + Cl = 3\,KCy, FeCy_3 + KCl.$$

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Die Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag, sog. *Turnbull*'sches Blau $3\,FeCy_2, 2\,FeCy_3$ (es tritt an die Stelle von K die äquivalente Menge Fe). Mit anderen Metallsalzen erhält man Niederschläge von entsprechender Zusammensetzung.

Da sich das Eisen in diesen Verbindungen durch die gewöhnlichen Reagentien (Kali, Schwefelammonium) nicht nachweisen lässt, und es in Verbindung mit Cyan in eine Reihe anderer Verbindungen übergeführt werden kann, so hat man in diesen Verbindungen ein eigenes, zusammengesetztes Radikal, *Ferrocyan* $FeCy_6 = Cfy$ angenommen und durch ein besonderes Zeichen ausgedrückt. Hiernach ist das gelbe Blutlaugensalz K_4Cfy und das rothe K_3Cfy.

Cyanplatin $PtCy_2$ ist besonders wegen seiner brillanten Doppelsalze interessant. Diese stellt man dar durch Auflösen von Platinchlorür in Cyankaliumlösung. Es krystallisiren aus der Lösung lange, gelbliche Nadeln, welche einen blauen Schiller zeigen, $K_2PtCy_4 + 3\,H_2O$. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man durch Kupfervitriol grünes Platinkupfercyanür $CuPtCy_4$. Dasselbe wird ausgewaschen, in Wasser aufgeschwemmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt; unter Ausscheidung von Schwefelkupfer bildet sich *Platincyanwasserstoffsäure* H_2PtCy_4, aus welcher man durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Magnesia die Verbindungen dieser Metalle erhält, von denen sich das *Magnesiumplatincyanür* $MgPtCy_4 + 7\,H_2O$ durch seine prachtvoll rothen Krystalle auszeichnet, welche auf

einigen Flächen grün, auf andern blau schillern. Die Auflösung dieses Salzes ist farblos.

Nitroprussidverbindungen. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Auflösung von Blutlaugensalz entsteht eine eigenthümliche Verbindung, welche als Ferricyanverbindung zu betrachten ist. Am leichtesten erhält man

Nitroprussidnatrium $Na_2FeCy_5NO + 2\ H_2O$. Man setzt zu 1 Thl. Blutlaugensalz 2 Thl. Salpetersäure und 2 Thl. Wasser und erwärmt im Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit Eisenoxydsalze nicht mehr blau, sondern schieferfarben färbt, lässt erkalten, giesst die Flüssigkeit vom auskrystallisirten Salpeter ab und neutralisirt dieselbe mit Soda. Man filtrirt, lässt durch Abkühlen krystallisiren und trennt so das Nitroprussidnatrium vom salpetersauren Kali und Natron. Da beim Erwärmen des Blutlaugensalzes mit Salpetersäure sich Blausäure entwickelt, so ist Vorsicht nöthig. Das Nitroprussidnatrium bildet rubinrothe, luftbeständige Krystalle.

Die Lösung gibt mit Metallsalzlösungen verschiedenfarbige Niederschläge, mit Schwefelalkalien eine prächtig purpurrothe Lösung, die bald violett und dann farblos wird. Deshalb dient Nitroprussidnatrium als sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien. Die

Cyansäure $HCyO = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ lässt sich aus ihren Salzen durch stärkere Säuren nicht unzersetzt abscheiden, in Verbindung mit Kali bildet sie das *cyansaure Kali* KCyO. Um dieses Salz darzustellen, schmilzt man entwässertes Blutlaugensalz, Pottasche und Mennige in einem Tiegel zusammen. Das cyansaure Kali giesst man von dem Blei ab. Dasselbe bildet eine weisse, krystallinische Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst und in weissen Krystallblättchen sich aus der alkoholischen Lösung ausscheidet.

Vermischt man Lösungen äquivalenter Mengen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammon, so bildet sich zunächst cyansaures Ammon, welches sich aber beim Erwärmen der Lösung sofort in den isomeren *Harnstoff* CH_4N_2O verwandelt.

Cyanursäure $H_3Cy_3O_3 = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ stellt man am besten aus Harnstoff dar, indem man denselben so lange erhitzt, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Der Harnstoff geht unter Verlust von Ammoniak in Cyanursäure über:



$$3\ CH_4N_2O = C_3N_3H_3O_3 + 3\ NH_3.$$

Beim Erkalten einer heissen Lösung erhält man Krystalle mit 2 H_2O Die Cyansäure ist gleich der Phosphorsäure eine dreibasische Säure.

Erhitzt man die Cyanursäure bis zum Glühen, so sublimirt sie zum Theil unverändert, zum grössten Theil bildet sie Dämpfe von *Cyansäure*, welche sich in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage zu einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit verdichten, die nur unter 0° beständig ist, über dieser Temperatur sich unter heftigem Aufkochen in eine weisse,

geschmack- und geruchlose feste Masse verwandelt, die der Cyansäure isomer ist und *Cyamelid* genannt wird. Mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure in Kohlensäure und kohlensaures Ammon.

Eine dritte Säure, welche den obigen isomer ist, sonst aber mit denselben in keinem weitern Zusammenhange steht, ist die

Knallsäure $C_2H_2N_2O_2$, die nur in ihren Metallverbindungen bekannt ist. Kocht man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol unter Zusatz von concentrirter Salpetersäure, so entstehen beim Erkalten weisse Nadeln, die nach dem Trocknen schon durch den gelindesten Stoss äusserst heftig explodiren und unter dem Namen *Knallsilber* $C_2Ag_2N_2O_2$ bekannt sind. Vermischt man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Salpetersäure und Alkohol, so tritt bald unter Erwärmung der Flüssigkeit eine Entwicklung rother Dämpfe ein, und nach dem Erkalten scheiden sich weisse, seidenglänzende Nadeln von *Knallquecksilber* $C_2HgN_2O_2$ aus, welche im trocknen Zustande durch einen gelinden Stoss explodiren. Sie werden, mit $^1/_3$ Salpeter vermengt, als Entzündungsmasse in den Zündhütchen angewandt.

Schwefelcyan. Schmilzt man 46 Th. entwässertes Blutlaugensalz mit 17 Th. kohlensaurem Kali und 32 Th. Schwefel in einem bedeckten Tiegel zusammen und zieht die erkaltete Schmelze mit warmem Alkohol aus, so erhält man beim Abkühlen wasserhelle, lange Nadeln von *Schwefelcyan-* oder *Rhodankalium* KCyS. Dasselbe schmilzt bei gelindem Erwärmen, zerfliesst an der Luft und löst sich sehr leicht ($^{217}/_{100}$ bei 20°) in Wasser auf, beim Vermischen von etwa 150 Th. Rhodankalium mit 100 Th. kaltem Wasser kühlt sich die Flüssigkeit um etwa 34° ab. Es ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Eisenoxydsalze, welche in saurer Lösung mit demselben eine blutrothe Flüssigkeit geben. Selbst die kleinste Menge Eisen lässt sich hierdurch nachweisen.

Schwefelcyanammonium NH_4CyS wird erhalten, wenn man 150 CC. Ammoniak mit 20 CC. Schwefelkohlenstoff und 150 CC. 86procentigem Alkohol nach 24stündigem Stehen bis auf $^1/_3$ aus einer Retorte abdestillirt. Der Retorteninhalt gibt farblose, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Sowohl die Kalium- als die Ammoniumverbindung gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag von *Schwefelcyanquecksilber* $HgCy_2S_2$. Wird dieser ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich Schwefelquecksilber aus und die Flüssigkeit enthält *Schwefelcyanwasserstoffsäure* HCyS. Schwefelcyanquecksilber zersetzt sich beim Erhitzen und bläht sich zu einer wurmförmigen, gelbgrauen, äusserst voluminösen Masse auf.

II. Säuren.

Die organischen Säuren sind den früher betrachteten Säuren ähnlich. Alle enthalten Sauerstoff und der Wasserstoff derselben kann wenigstens zum Theil durch Metalle vertreten werden. Man bezieht dieselben auf den Typus Wasser und je nachdem sie mit derselben Base 1, 2 und 3 Salze bilden, unterscheidet man 1-, 2- oder 3 basische Säuren, welche dann auf den 1-, 2- oder 3fachen Typus Wasser bezogen werden. Die meisten Säuren enthalten sauerstoffhaltige Radikale und viele lassen sich in homologe Reihen ordnen, von denen die ausgedehnteste die sog. Fettsäurereihe ist, so genannt, weil einige Glieder dieser Reihe die wesentlichsten Bestandtheile der Fette ausmachen. Die Namen wie die Zusammensetzung der Glieder dieser Reihe sind schon oben S. 155 genannt. Die wichtigsten sind folgende:



Ameisensäure $CH_2O_2 = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$.

Die Ameisensäure kommt fertiggebildet in den Ameisen, Brennnesseln, Kiefernadeln vor, aus welchen man sie durch Destillation mit Wasser gewinnen kann. Sie bildet sich häufig als Oxydationsprodukt vieler Stoffe — Stärke, Zucker, Eiweiss — mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Früher stellte man Ameisensäure durch Destillation von Waldameisen mit Wasser dar, jetzt besser durch Destillation von 10 Th. Stärke mit 37 Thl. Braunstein, 30 Thl. Schwefelsäure und 30 Thl. Wasser. Am leichtesten erhält man dieselbe, wenn man gleiche Theile Oxalsäure und Glycerin mit $1/2$ Thl. Wasser bei höchstens 90^0 längere Zeit destillirt und einen *Liebig*'schen Kühler so anbringt, dass das Destillat in den Kolben zurückfliesst. Dann setzt man noch Wasser zu und destillirt wie gewöhnlich; das Destillat enthält Ameisensäure. Die Oxalsäure zerfällt in Ameisensäure und Kohlensäure, das Glycerin bleibt unverändert:



$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

Um aus dem Destillat Ameisensäure darzustellen, neutralisirt man dasselbe mit Bleioxyd und erhält beim Eindampfen ameisensaures Bleioxyd, welches man in einer Retorte unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei die Säure überdestillirt.

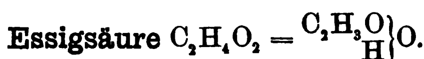
Die *Ameisensäure* ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom V. G. 1,23, welche unter 0^0 zu glänzenden Blättchen erstarrt und bei 100^0 siedet. Sie besitzt einen stechend sauren Geruch und Geschmack und erzeugt Blasen auf der Haut (Ameisenspiritus). Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser. Durch oxydirende Substanzen wird sie in Kohlensäure und Wasser verwandelt, salpetersaures Silberoxyd wird durch

dieselbe zu Metall reducirt. Quecksilberoxyd löst sich in Ameisensäure, beim Kochen der Lösung scheidet sich Quecksilber aus unter Entweichen von Kohlensäure. Das Anhydrit ist nicht bekannt.

Salze. Dieselben erhält man durch Auflösen der Metalloxyde in der Säure oder durch doppelte Zersetzung.

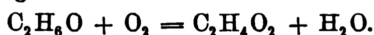
Ameisensaures Ammon $(NH_4)CHO_2$ ist krystallisirbar, die Krystalle zerfallen beim Erhitzen in Blausäure und Wasser: $CNH_5O_2 = CNH + 2H_2O$. Kocht man dagegen Blausäure mit Kali, so verwandelt sich dieselbe unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ameisensäure und Ammoniak.

Ameisensaures Bleioxyd, *Bleiformat* $PbC_2H_2O_4$ wird durch Auflösen von Bleioxyd in Ameisensäure erhalten; es krystallisirt in diamantglänzenden Säulen und ist in kaltem Wasser schwer löslich.



Essigsäure $C_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$.

Die Essigsäure findet sich in einigen Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten. Sie bildet sich durch Oxydation des Alkohols und trockne Destillation vieler organischer Körper. Zur fabrikmässigen Darstellung der verdünnten Essigsäure, des *Essigs,* wird entweder die Oxydation des Alkohols oder die trockne Destillation des Holzes angewandt. Man unterscheidet nach dem verschiedenen Material, aus welchem der Essig dargestellt wird, Wein-, Bier-, Spiritus- und Holzessig. Früher stellte man nur die beiden ersten Essigarten dar. Es werden grosse Fässer mit offenem Spunde mit Wein oder mit ungehopftem Bier gefüllt, unter Zutritt der Luft bildet sich aus dem Alkohol Essigsäure:



$$C_2H_6O + O_2 = C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Da die Umwandlung des Alkohols in Essig rascher vor sich geht, wenn die Flüssigkeit Essig enthält, so bringt man in die Fässer zuerst heissen Essig und setzt dann nach und nach innerhalb weniger Tage die alkoholische Flüssigkeit zu. Die Fässer stehen in einem Raum, dessen Temperatur 24 bis 30° beträgt. Den gebildeten Essig zapft man von Zeit zu Zeit ab und füllt neues Material nach. Es bildet sich hierbei ein eigenthümlicher Pilz, Mycoderma aceti, auch *Essigmutter* genannt, dem man die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure bei Gegenwart von Luft zuschreibt. Die Essigbildung nach dieser Methode dauert gegen 10 bis 12 Wochen. In neuerer Zeit ist eine Methode in Anwendung gekommen, welche sehr viel weniger Zeit dauert, die *Schnellessigfabrikation.* Dieselbe besteht darin, dass man verdünnten Alkohol in grosser Oberfläche der Luft darbietet. Zu dem Ende füllt man aufrechtstehende Fässer (Essigbilder) mit ausgekochten Hobelspänen von Buchenholz, welche man vorher mit Essig getränkt hat. Der verdünnte (höchstens 10procentige) Alkohol, dem man stets etwas Essig zumischt, fliesst durch einen durchlöcherten Deckel tropfenweise auf die Späne und kommt so mit viel Luft in Berührung, welche durch Oeffnungen, die

unten im Fass eingebohrt sind, ein-, und oben wieder ausströmt. Der zugesetzte Essig wirkt als Ferment. In Folge der Oxydation des Alkohols steigt die Temperatur um mehrere Grade in dem Fass. Der sich unten im Fass ansammelnde Essig fliesst durch ein heberförmiges Rohr ab und wird, ist die Essigbildung nicht vollendet, nochmals durch einen ebensolchen Essigbilder geschickt.

Alkohol geht auch in Essigsäure über, wenn dessen Dämpfe mit Platinschwarz in Berührung kommen. Stellt man unter eine tubulirte Glocke, in deren Tubulus ein mit Alkohol benetzter Streifen blaues Lackmuspapier befestigt ist, ein Schälchen mit Platinschwarz, so färbt sich das Lackmuspapier bald roth und es tritt der Geruch nach Essigsäure deutlich auf.

Holzessig wird aus der Flüssigkeit gewonnen, welche bei der trocknen Destillation des Holzes in der Vorlage sich ansammelt. Der wässrige Theil wird nochmals destillirt und das anfangs Ueberdestillirende (Holzgeist) von dem späteren Destillat getrennt aufgefangen. Diese Flüssigkeit wird mit Kalk neutralisirt und durch Eindampfen essigsaurer Kalk erhalten, welcher durch kohlensaures Natron in essigsaures Natron übergeführt wird. Dasselbe wird auf 250° erhitzt, wodurch die theerartigen Produkte, die ihm immer noch anhaften, zerstört werden, das Salz selbst aber unzersetzt bleibt. Durch Destillation des essigsauren Natrons mit Schwefelsäure erhält man dann concentrirte Essigsäure, die für sich in manchen Gewerben, mit Wasser verdünnt und mit gebranntem Zucker gefärbt, als Tischessig angewandt wird.

Die *Essigsäure* ist eine farblose Flüssigkeit vom V. G. 1,055 und stechend saurem Geruch, sie wirkt auf die Haut ätzend ein, erstarrt bei 16,7° zu einer eisartigen Masse, *Eisessig*, und siedet bei 119°, die Dämpfe sind brennbar. Mit Wasser lässt sie sich in allen Verhältnissen mischen. Beim Zusetzen von Wasser nimmt das V.G. zuerst zu, eine Mischung von 78 Thl. Essigsäure mit 22 Thl. Wasser hat das höchste V. G. 1,075, von da an nimmt dasselbe bei weiterem Wasserzusatz ab.

Salze.

Essigsaures Kali, *Kaliumacetat* $KC_2H_3O_2$ wird erhalten durch Neutralisiren von Essigsäure mit kohlensaurem Kali, aus der stark eingedampften Lösung krystallisirt das leicht lösliche Salz schwierig. Auch in Alkohol ist es löslich, aus einer solchen Lösung scheidet sich beim Durchleiten von Kohlensäure unter Freiwerden von Essigsäure kohlensaures Kali aus. Aus einer Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser entwickelt Essigsäure lebhaft Kohlensäure. Das Salz schmilzt bei 292° und erstarrt beim Abkühlen zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Wird das Salz in warmer Essigsäure gelöst, so scheiden sich beim Abkühlen perlmutterglänzende Blättchen von *saurem essigsaurem Kali* $KC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$ aus, welche bei 148° schmelzen und bei 200° Essigsäure entwickeln.

Essigsaures Natron $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$ krystallisirt aus der gesättigten, warmen Lösung in grossen, wasserhellen, monoclinen Säulen, welche in warmer Luft nur wenig verwittern, sich in kaltem Wasser leicht lösen

$^{8}/_{100}$ bei 16°). Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser. as geschmolzene Salz lässt sich leicht auf die gewöhnliche Temperatur abihlen, ohne zu erstarren (überkälten).

Essigsaure Thonerde wird durch doppelte Zersetzung aus schwefelurer Thonerde und essigsaurem Bleioxyd erhalten und in der Färberei als eize angewandt.

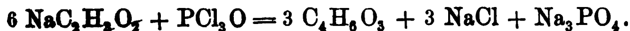
Essigsaures Bleioxyd, *Bleiacetat* $PbC_4H_6O_4 + 3H_2O$, *Bleizucker* geannt, wird durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure erhalten. Es krytallisirt in wasserhellen monoclinen Prismen, welche anfangs süsslich, päter widrig metallisch schmecken. Es ist in Wasser ($^{66}/_{100}$) und in Alkohol $^{12}/_{100}$) löslich. Die Auflösung desselben in Wasser löst beim Erwärmen och Bleioxyd auf und durch Vermischen mit Alkohol scheiden sich je ach der Menge des aufgelösten Bleioxydes Verbindungen von essigsaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat aus, welche als halbessigsaures $PbC_4H_6O_4$ + PbH_2O_2 oder drittelessigsaures Bleioxyd $PbC_4H_6O_4 + 2PbH_2O_2$ anzusehen ind. Die Auflösung des letzteren Salzes nennt man *Bleiessig,* welcher in ler Medicin als Bleiwasser angewandt wird. Kohlensäure fällt aus der Lösung basisch kohlensaures Bleioxyd.

Essigsaures Kupferoxyd $CuC_4H_6O_4 + H_2O$. Durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhält man das neutrale Salz, welches in dunkelgrünen monoclinen Säulen krystallisirt, sich in Wasser schwer löst und unter lem Namen *destillirter Grünspan* bekannt ist. Setzt man Kupferplatten der Einwirkung der Luft und den Dämpfen von Essigsäure aus, so bedecken ich dieselben mit einer grünen Schicht von basisch essigsaurem Kupferoxyd, dem eigentlichen *Grünspan,* welcher als ein Gemenge von essigsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat in wechselnden Verhältnissen zu betrachten ist.

Das essigsaure Kupferoxyd bildet mit essigsaurem Kalk ein sehr schön blaues, in quadratischen Säulen krystallisirendes Doppelsalz $CaCu(C_4H_6O_4)_2 + 8H_2O$ von *essigsaurem Kupferoxyd-Kalk.* Man stellt dieses Salz dar, indem man gleiche Theile Essigsäure mit Kupferoxyd und Kalk neutralisirt und vermischt krystallisiren lässt.

Essig-arsenigsaures Kupferoxyd, *Schweinfurter Grün* $CuC_4H_6O_4$, $3\,CuAs_2O_4$. Diese Verbindung wird wegen ihrer lebhaft grünen Farbe als Malerfarbe, zu Tapeten, zu künstlichen Blättern u. s. w. angewandt. Dasselbe wird dargestellt, indem man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser mit Grünspan kocht und etwas Essigsäure zusetzt, nach einiger Zeit wird das anfangs schmutzig grüne Pulver lebhaft grün. Bei der Anwendung dieser überaus prächtigen Farbe ist wegen ihres Arsenikgehaltes grosse Vorsicht anzurathen.

Essigsäureanhydrit $C_4H_6O_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$ wird durch Destillation von entwässertem essigsauren Natron mit Phosphoroxychlorid erhalten:



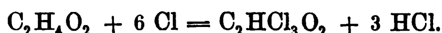
$$6\,NaC_2H_3O_2 + PCl_3O = 3\,C_4H_6O_3 + 3\,NaCl + Na_3PO_4.$$

Essigsäureanhydrit ist eine farblose Flüssigkeit vom V. G. = 1,073. Sie siedet bei 138°, riecht stark nach Essigsäure und sinkt in Wasser zuerst unter, bildet damit aber bald Essigsäure. Die Dampfdichte der Verbindung ist 3·47.

Die Verbindungen der Essigsäure erkennt man am besten, indem man dieselben mit Schwefelsäure erwärmt, an dem charakteristischen Geruch der Säure.

Chloressigsäure. Bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf Eisessig, namentlich unter dem Einfluss des Lichtes, entstehen Substitutionsprodukte, indem Cl an die Stelle des im Radikal *Acetyl* C_2H_3O enthaltenen H tritt. Leitet man Chlor in siedenden Eisessig, welcher in einer Retorte dem Sonnenlicht ausgesetzt ist und lässt das Ueberdestillirende stets wieder zurückfliessen, so erhält man bei überschüssiger Essigsäure die *Monochloressigsäure* $C_2H_3ClO_2$. Dieselbe ist ein fester Körper, schmilzt bei 62° und siedet bei 186°. Sie zerfliesst an der Luft, ist in Wasser leicht löslich und bildet ähnliche Salze wie die Essigsäure. Durch salpetersaures Silberoxyd kann das Chlor nicht ausgefällt werden, die Monochloressigsäure bildet mit Silberoxyd ein in Wasser lösliches Salz $AgC_2H_2ClO_2$.

Setzt man Eisessig längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes und überschüssigen Chlors aus, so erhält man, unter Entweichen von Salzsäure, *Trichloressigsäure:*



$$C_2H_4O_2 + 6\ Cl = C_2HCl_3O_2 + 3\ HCl.$$

Sie krystallisirt in Rhomboedern, schmilzt bei 46°, siedet bei 196° ist hygroskopisch und bildet in Wasser lösliche Salze. Durch Natriumamalgam kann die Säure wieder in Essigsäure übergeführt werden, es bildet sich dabei essigsaures Natron, Chlornatrium und Natriumoxyd:



$$C_2HCl_3O_2 + 6\ Na + H_2O = NaC_2H_3O_2 + 3\ NaCl + Na_2O.$$

Von den in der Essigsäure enthaltenen 4 At. Wasserstoff lassen sich nur 3 durch Chlor, das vierte nur durch ein Metall vertreten. Auch Brom- und Jodsubstitutionsprodukte sind bekannt.

Aldehyd $C_2H_4O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$. Derselbe bildet sich bei unvollständiger Oxydation des Alkohols, z. B. in den Essigbildern bei ungenügendem Zutritt der Luft. Dargestellt wird derselbe, indem man bei gut gekühlter Vorlage 2 Thl. 80procentigen Alkohol mit 3 Thl. Braunstein, 3 Thl. Schwefelsäure und 3 Thl. Wasser destillirt, bis das Destillat Lackmus röthet. Dasselbe wird mit frisch geglühtem Chlorcalcium einige Tage geschüttelt, dann destillirt, mit dem doppelten Volumen Aether vermischt und durch Einleiten von Ammoniak in *Aldehyd-Ammoniak,* eine in Aether unlösliche Verbindung, übergeführt. Diese liefert beim Destilliren mit Schwefelsäure reinen Aldehyd.

Derselbe ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, von betäubendem Geruch. Er siedet bei 21°, ist in Wasser und Alkokol löslich und

hat das V. G. 0·801. Er wird schon durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure oxydirt. Erwärmt man Aldehyd mit salpetersaurem Silberoxyd und einem Tropfen Ammoniak, so scheidet sich das Silber als Metallspiegel aus.

Seiner Zusammensetzung und Entstehung nach ist Aldehyd das Zwischenglied zwischen Alkohol und Essigsäure:



$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O \qquad C_2H_4O + O = C_2H_4O_2.$$

Man kann denselben als Alkohol betrachten, dem Wasserstoff entzogen ist, daher auch der Name aus Alkohol dehydrogenatum zusammengezogen ist. Seiner chemischen Natur nach wird er als Acetylwasserstoff betrachtet.

Der Aldehyd bildet mit Ammoniak eine krystallisirbare Verbindung, *Aldehydammoniak*, welche man als Acetylwasserstoff betrachten kann, in welchem der Wasserstoff durch Ammonium ersetzt ist, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_4N\end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung krystallisirt in Rhomboedern, ist in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich. Die Krystalle schmelzen bei 75°, und bei 100° destillirt die Verbindung unverändert über. Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Auflösung von Aldehydammoniak erhält man *schwefligsaures Aldehydammoniak* C_2H_4O, NH_3, SO_2, klare Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen.

Unter den Substitutionsprodukten des Aldehyds ist das interessanteste das *Chloral* C_2HCl_3O, eine farblose, durchdringend riechende, bei 94° siedende Flüssigkeit, deren V. G. = 1·50 ist. Mit Wasser verbindet es sich zu *Chloralhydrat*, einem festen, krystallinischen Körper, welcher sublimirbar und dadurch ausgezeichnet ist, dass er in kleinen Mengen (2—4 Grm.) eingenommen Schlaf bewirkt. Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und ameisensaures Salz zersetzt: $C_2HCl_3O + KHO = CHCl_3 + KCHO_2$. Durch längeres Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol wird diese Verbindung dargestellt.

Aceton C_3H_6O ist eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit vom V. G. 0·81, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen lässt, bei 56° siedet und einen durchdringenden Geruch und scharfen Geschmack hat. Aceton wird dargestellt, indem man essigsaures Natron der trockenen Destillation unterwirft:



$$2\,NaC_2H_3O_2 = Na_2CO_3 + C_3H_6O;$$

kohlensaures Natron bleibt zurück. Auch bei der trockenen Destillation von Zucker, Weinsäure u. s. w. entsteht Aceton in kleiner Menge, und ist derselbe in rohem Holzgeist enthalten. Aceton verbrennt mit blauer, nicht leuchtender Flamme, er löst viele Harze und andere in Wasser unlösliche Stoffe und wird zur Bereitung von Firnissen gebraucht.

Aldehyd nnd Aceton sind die Repräsentanten ähnlicher Verbindungen, welche sich von anderen Säuren herleiten, wie diese von der Essigsäure. Ein *Aldehyd* ist die Wasserstoffverbindung eines Säureradikals, hat also die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}O\\H\end{matrix}\right\}$. Tritt an die Stelle des Wasserstoffs das

Alkoholradikal, welches 1 C weniger enthält als das Säureradikal, so entste eine Verbindung, welche man einen *Keton* nennt. Hiernach ist also Aceto der Keton der Essigsäure: $C_3H_6O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$Acetyl-Methyl. Die allg meine Formel der Ketone ist also: $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}O\\C_{n-1}H_{2n-1}\end{matrix}\right\}$.

Das folgende Glied der Reihe, die *Propionsäure* $C_3H_6O_2$ ist eine Flüssig keit, welche in ihrem chemischen Verhalten und Geruch der Essigsäure ähnlic ist. Sie bildet sich neben anderen Produkten beim Erhitzen von Zucker mi Kali, bei der Gährung von Glycerin und einigen anderen chemische Processen.

Buttersäure $C_4H_8O_2$ findet sich mit Glycerin verbunden neben ander Säuren in der Butter, im freien Zustande im Johannisbrod und bildet sich b vielen Gährungsprocessen, bei der Fäulniss der Milchsäure und manch eiweissartigen Stoffe. So z. B. ist sie in der Flüssigkeit des Sauerkohls u der sauren Gurken enthalten. Auch im Schweiss findet sich Buttersäure.

Um Buttersäure darzustellen, wird Rohrzucker in der vierfachen Men Wasser gelöst, einige Tropfen Weinsäurelösung zugesetzt, die Flüssigk zum Sieden erhitzt und einige Tage stehen gelassen. Dann setzt man f geriebenen faulen Käse, saure Milch und gemahlene Kreide zu und lässt d Gemisch an einem warmen Orte stehen. Nach ungefähr 10 Tagen ist d Masse zu einem Brei von milchsaurem Kalk erstarrt, der nach längerer Z unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäure wieder dünnflüs wird und nach 5—6 Wochen buttersauren Kalk enthält. Derselbe wi durch kohlensaures Natron zersetzt, das buttersaure Natron stark ein dampft, durch Schwefelsäure die Buttersäure als ölige Schicht, die auf d Flüssigkeit schwimmt, ausgeschieden und durch Destillation gereinigt. D Umwandlung der Milchsäure in Buttersäure erfolgt nach folgender Gleichun



$$2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H.$$

Die Buttersäure ist eine farblose, saure Flüssigkeit, die sich in Wass Alkohol und Aether löst; durch Salzlösungen, sowie durch Schwefelsäu wird sie als ölige Flüssigkeit ausgeschieden. Sie besitzt einen widrigen, d ranzigen Butter ähnlichen Geruch, hat das V. G. 0·974 und siedet bei 157

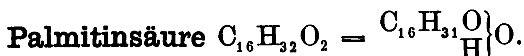
Die Salze der Buttersäure sind denen der Essigsäure ähnlich, in Wass löslich, im trockenen Zustande geruchlos, im feuchten nach ranziger Butte riechend. Auch ein Aldehyd der Buttersäure *Butyral* $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}$ und ein Keton *Butyron* $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}$ ist bekannt.

Die **Valeriansäure** oder **Baldriansäure** $C_5H_{10}O_2$ ist in der Baldrian wurzel, der Angelikawurzel, in den Früchten von Viburnum Opulus gefunden Ferner kommt sie im Thran des Delphinus globiceps vor und entsteht vor zugsweise durch Oxydation des Amylalkohols (Fuselöls), so wie der Fett und eiweissartigen Substanzen. Dieselbe wird dargestellt, indem man Fusel

mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron sättigt, zur Trockne verdampft und durch Schwefelsäure zersetzt. Die Säure scheidet sich als ölige Schicht ab. Sie ist eine farblose Flüssigkeit vom V. G. 0·94, siedet bei 175° und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. In Wasser löst sich dieselbe schwer, ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und fühlen sich fettig an.

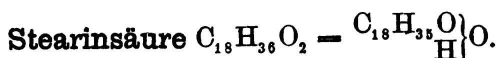
Die Glieder der Fettsäurereihe mit weniger als 10 Atomen Kohlenstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die mit grösserem Kohlenstoffgehalt fest, sie bilden die festen fetten Säuren, von denen die bekanntesten, die *Stearin-* und *Palmitinsäure,* als Bestandtheile der Fette der ganzen Reihe den Namen gegeben haben. Die festen Fettsäuren schmelzen noch unter 100° zu einer ölartigen Flüssigkeit, sie sind flüchtig, ohne sich zu zersetzen, lassen sich also destilliren. Dieses geschieht am vortheilhaftesten im luftleeren Raum oder in überhitztem Wasserdampf. In Wasser lösen sich dieselben nicht, wohl aber in Alkohol und in Aether, aus welchen Lösungen sie krystallissirt werden können.

Die Stearin- und Palmitinsäure bilden mit Glycerin die Fette, in welchen ausser diesen Säuren auch noch *Oelsäure* mit Glycerin verbunden vorkommt. Alle Fette sind Gemenge der Glycerinverbindungen der eben genannten Säuren. Dieses gemeinsame Vorkommen der unter sich so ähnlichen Säuren erschwert die Darstellung und Reinigung der einzelnen Säuren sehr. Es gelingt diese in folgender Weise: Man kocht ein festes Fett, Talg, mit Kalilauge. Dadurch bildet sich eine Verbindung der Fettsäuren mit Kali, welche man *Seife* nennt und Glycerin scheidet sich aus. Die Seife wird durch warme, verdünnte Schwefelsäure zersetzt, es scheiden sich dann die Fettsäuren beim Erkalten der Flüssigkeit als feste Schicht ab. Dieselben löst man in heissem Alkohol und lässt erkalten. Es krystallisirt vorzugsweise Stearinsäure aus, während Palmitinsäure gelöst bleibt, welche durch Verdunsten des Alkohols ebenfalls erhalten werden kann. Die so gewonnenen 2 Produkte werden wieder jedes für sich in Alkohol gelöst und mit der Lösung in derselben Weise verfahren, so dass man schliesslich reine Stearinsäure und reine Palmitinsäure erhält.



Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O \\ H\end{matrix}\right\}O.$

Dieselbe findet sich neben Stearin- und Oelsäure fast in allen Fetten des Pflanzen- und Thierreichs, besonders reich ist das Palmöl, Cocusnussöl und der Wallrath an derselben. Zu ihrer Darstellung verwendet man am besten Palmöl in der oben angegebenen Weise. Die Palmitinsäure krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in perlmutterglänzenden Nadeln, schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten zu einer schuppisch-krystallinischen Masse.



Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\H\end{matrix}\right\}O.$

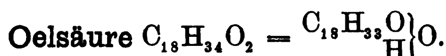
Die Stearinsäure (Talgsäure) findet sich in vorwiegender Menge in den Talgarten, im Pflanzenwachs, der Cacaobutter und anderen Fetten. Sie wird am besten aus Talgseife dargestellt, welche ein Gemenge von palmitin- und stearinsaurem Natron ist. Die aus Alkohol krystallisirte Säure bildet glänzende Blättchen, welche bei + 69° schmelzen und beim Abkühlen zu einer grossblättrig-krystallinischen Masse erstarren. Die Lösung in Alkohol färbt Lackmus roth.

Früher hat man Gemenge von Stearinsäure mit Palmitinsäure als Margarinsäure beschrieben. Ein solches Gemenge schmilzt bei niedrigerer Temperatur als reine Palmitinsäure, ein Gemenge von 30 Thl. Stearin- und 70 Thl. Palmitinsäure schmilzt bei 55°. Die zu den Stearinkerzen verwandte Masse ist ein Gemenge der beiden Säuren und eignet sich sehr gut zur Darstellung jeder einzelnen im reinen Zustande.

Die Salze der Stearin- und Palmitinsäure sind einander sehr ähnlich. Beide bilden mit den Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen, *Seifen.* Diese sind in Kochsalzlösung so wie in Aether unlöslich. Die Auflösungen in Wasser schäumen und bei Zusatz von vielem Wasser scheidet sich, saures stearin- oder palmitinsaures Alkali in glänzenden Schüppchen aus während Aetzkali in der Lösung entsteht. Die Kaliverbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur weich, von butterartiger Consistenz, sog. Schmier- oder schwarze Seife, die Natronverbindungen bilden die harte Seife.

Die Verbindungen der Fettsäuren mit den alkalischen Erden und Metalloxyden sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Mit Bleioxyd gehen sie eine Verbindung ein, welche die Masse der *Pflaster* bildet.

Die **Cerotinsäure** $C_{27}H_{54}O_2$ bildet im freien Zustande einen Hauptbestandtheil des Bienenwachses und wird aus demselben durch Ausziehen mit kochendem Alkohol erhalten. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die Säure in krystallinischen Körnern aus, welche bei 79° schmelzen.



Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{33}O\\H\end{matrix}\right\}O.$

Die Oelsäure (Oleïnsäure) gehört einer anderen homologen Reihe an, welche weniger Glieder als die Fettsäurereihe zählt und die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ hat. Oelsäure findet sich mit Glycerin verbunden in allen Fetten, besonders den flüssigen, den *Oelen.* Zu ihrer Darstellung kocht man Mandelöl oder Olivenöl mit Kalilauge, zersetzt die erhaltene Verbindung durch essigsaures Bleioxyd, wodurch sich ein Gemisch von ölsaurem und stearinsaurem Bleioxyd bildet. Dieses wird mit warmem Aether behandelt, durch welchen nur ölsaures Bleioxyd gelöst wird. Das durch Verdunsten des Aethers erhaltene ölsaure Bleioxyd wird durch Salzsäure zersetzt und die oben schwimmende Oelsäure abgehoben. Die so gewonnene Oelsäure ist

meist durch Oxydationsprodukte, welche sich aus derselben bei Zutritt von Luft bilden, verunreinigt. Setzt man dieselbe längere Zeit einer Temperatur von — 10° aus, so erstarrt die reine Oelsäure und kann von den Oxydationsprodukten durch Abpressen befreit werden.

Die reine Oelsäure bildet glänzend weisse Nadeln, welche bei + 14° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen, ist ohne Geruch und Geschmack, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und nicht flüchtig. Die feste Oelsäure hält sich an der Luft unverändert, die flüssige absorbirt rasch Sauerstoff, färbt sich braun und nimmt einen ranzigen Geruch an. Bei der trocknen Destillation der Oelsäure bildet sich neben anderen Produkten Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Essigsäure. Erhitzt man Oelsäure mit Kalihydrat, so entsteht unter Wasserstoffentwicklung essigsaures und palmitinsaures Kali:



$$C_{18}H_{34}O_2 + 2\,KHO = KC_{16}H_{31}O_2 + KC_2H_3O_2 + 2\,H.$$

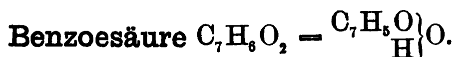
Die Salze der Oelsäure gleichen im Allgemeinen denen der Stearin- und Palmitinsäure, die Alkalisalze sind in Wasser, die übrigen nur in Alkohol oder in Aether löslich. Durch andere Salze werden sie aus ihrer Auflösung in Wasser wieder ausgeschieden. Bei der Fabrikation der Stearinlichte gewinnt man rohe Oelsäure als braune, ranzigriechende Flüssigkeit, welche ein sehr geeignetes Material zur Darstellung der reinen Oelsäure, so wie ihrer Verbindungen abgiebt.

Die sog. trocknenden Oele, wie Mohnöl, Hanföl und Leinöl enthalten eine eigene, der Oelsäure nicht homologe Säure, welche man *Leinölsäure* genannt hat. Sie hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{28}O_2$, ist dünnflüssig und wird selbst bei — 18° nicht fest. An der Luft verändert sie sich durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch, wird zähe und dickflüssig. Durch salpetrige Säure wird sie nicht fest.

Eine andere Säurereihe, von welcher man nur wenige Glieder kennt, wird nach ihrem wichtigsten Gliede die *Benzoesäurereihe* genannt. Sie enthält die

Benzoesäure $C_7H_6O_2$,
Toluylsäure $C_8H_8O_2$ und
Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

Diese Säuren schmelzen, ohne Zersetzung zu erleiden und besitzen einen angenehmen Geruch, weshalb sie unter dem Namen der *aromatischen Säuren* bekannt sind. In Wasser sind sie schwerlöslich, in Alkohol und in Aether lösen sie sich leicht. Man nimmt in jeder derselben ein besonderes sauerstoffhaltiges, einwerthiges Radikal an. Unter den oben genannten Säuren ist die Benzoesäure wegen ihrer mannigfaltigen Zersetzungsprodukte die interessanteste.



Benzoesäure $C_7H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Die Benzoesäure ist schon seit Anfang des siebzehnten Jahrhunderts bekannt. Sie findet sich im Benzoeharz (von *Styrax Benzoin* auf den Sundainseln) und einigen anderen Harzen, im Biebergeil und im Kuhharn. Künst-

lich lässt sich dieselbe durch Oxydation des Bittermandelöls erhalten, auch entsteht sie durch einige andere chemische Processe.

Dargestellt wird dieselbe entweder auf trocknem oder nassem Wege aus Benzoeharz. Man erhitzt dasselbe in einem eisernen Topf, über welchem ein mit vielen Löchern versehenes Stück Papier gebunden ist. Darüber stürzt man eine hohe kegelförmige Tüte von Pappe oder Papier. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Benzoesäure, ihre Dämpfe durchdringen die Löcher des Papiers und setzen sich in der Tüte in glänzenden, schuppenförmigen Krystallen ab. Oder man kocht gepulvertes Benzoeharz längere Zeit mit Kalkmilch, filtrirt heiss und setzt zu der Lösung von benzoesaurem Kalk Salzsäure im Ueberschuss. Beim Erkalten scheidet sich Benzoesäure aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

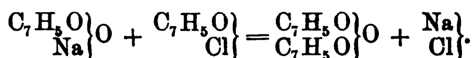
Die Benzoesäure bildet grosse, weisse undurchsichtige Blätter oder Nadeln, schmeckt und reagirt schwach sauer, riecht eigenthümlich vanilleartig, schmilzt bei 121° und siedet bei 250°. Schon etwas über 100° fängt sie an sich zu verflüchtigen und bildet Dämpfe, welche zum Husten reizen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich.

Der Dampf der Benzoesäure zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in *Benzol* C_6H_6 und Kohlensäure. Bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalk entstehen dieselben Produkte. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und starker Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte.

Beim Durchgang durch den menschlichen Körper verwandelt sich die Benzoesäure in Hippursäure, welche im Harn ausgeschieden wird.

Die Benzoesäure bildet mit Basen meist in Wasser und Alkohol lösliche Salze, von denen das Baryt-, Blei- und Silbersalz aus heisser Lösung in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt erhalten werden.

Benzoesäureanhydrit $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ wird entweder in ähnlicher Weise wie Essigsäureanhydrit durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit trocknem benzoesaurem Natron oder durch Einwirkung von benzoesaurem Natron auf Benzoylchlorid erhalten:



$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Dasselbe bildet schiefe rhombische Prismen, welche bei 42° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Durch längeres Kochen mit Wasser verwandelt es sich in Benzoesäure.

Von den Substitutionsprodukten der Benzoesäure seien hier nur die *Chlorbenzoesäure* $C_7H_5CO_2$ und *Nitrobenzoesäure* $C_7H_5(NO_2)O_2$ erwähnt.

Bittermandelöl $C_7H_6O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}$. Dasselbe entsteht durch eine eigenthümliche Zersetzung des *Amygdalins*, eines in den bittern Mandeln enthaltenen Stoffes. Uebergiesst man zerstossene bittere Mandeln, welche durch Pressen von dem in ihnen enthaltenen fetten Oel befreit sind, mit Wasser und destillirt nach einiger Zeit, so scheidet sich aus dem Destillat, welches

stark nach Blausäure riecht, ein schwerer ölartiger Körper, Bittermandelöl C_7H_6O, ab. Die bittern Mandeln enthalten nicht Blausäure oder Bittermandelöl fertig gebildet, sondern diese entstehen erst beim Uebergiessen mit Wasser aus Amygdalin unter dem Einfluss eines ebenfalls in den bittern Mandeln enthaltenen Stoffes, den man *Emulsin* genannt hat; neben den beiden genannten Stoffen entsteht noch Zucker:



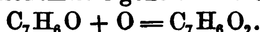
$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Die Samenkerne und Blätter vieler Prunus- und Amygdalus-Arten liefern dieselben Produkte, da sie Amygdalin enthalten.

Um das bei der Destillation erhaltene Oel von anhaftender Blausäure zu befreien, wird es mit Kalkhydrat und Eisenchlorür geschüttelt und das Oel mit einer Pipette von der übrigen Flüssigkeit getrennt.

Das Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren V. G. = 1·06 ist. Es besitzt einen angenehmen Geruch und brennenden Geschmack, siedet bei 180°, löst sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether. Wird der Dampf von Bittermandelöl durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht Benzol und Kohlenoxydgas: $C_7H_6O = C_6H_6 + CO$.

Unter dem Einfluss von Luft und Licht oxydirt dasselbe zu Benzoesäure, auch durch Oxydationsmittel geht es in diese Säure über:



$$C_7H_6O + O = C_7H_6O_2.$$

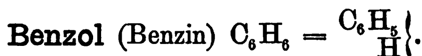
Mit zweifach schwefligsauren Alkalien geht es krystallisirbare Verbindungen ein, auch mit Ammoniak verbindet es sich direkt. Man betrachtet das Bittermandelöl als die Wasserstoffverbindung des Radikals der Benzoesäure, als Benzoylwasserstoff, es ist also der Aldehyd dieser Säure. Durch Einwirkung von Chlor wird in der Benzoesäure Wasserstoff unter Bildung von Salzsäure durch Chlor ersetzt und man erhält *Benzoylchlorid* C_7H_5ClO. Dieselbe Verbindung erhält man leichter durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Benzoesäure:



$$C_7H_6O_2 + PCl_5 = C_7H_5ClO + PCl_3O + HCl.$$

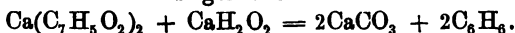
Es ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem, starkem Geruch, welche sich mit Wasser in Benzoesäure und Salzsäure zersetzt.

Wie durch Erhitzen von essigsaurem Kalk mit Aetzkalk ein Kohlenwasserstoff (Grubengas S. 48) entsteht, welcher 1 C weniger enthält als Essigsäure, so wird auch aus Benzoesäure bei ähnlicher Behandlung ein entsprechender Kohlenwasserstoff *Benzol* erhalten. Man nimmt in demselben ein eigenes Radikal, *Phenyl,* an.



Benzol (Benzin) $C_6H_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$.

Das Benzol wurde zuerst von *Faraday* in dem durch trockene Destillation fetter Oele erhaltenen Leuchtgase entdeckt, später fand sich dasselbe im Steinkohlentheer und es entsteht beim Erhitzen von Benzoesäure oder benzoesaurem Kalk mit überschüssigem Aetzkalk:

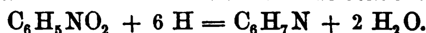


$$Ca(C_7H_5O_2)_2 + CaH_2O_2 = 2CaCO_3 + 2C_6H_6.$$

Das Benzol wird in grosser Menge aus dem leichten Steinkohlentheeröl, d. h. aus der bei der Destillation des Steinkohlentheers zuerst übergehenden, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit gewonnen. Diese wird der fraktionirten Destillation unterworfen und das zwischen 80 und 85° Uebergehende für sich aufgefangen. Es enthält vorzugsweise Benzol.

Das Benzol ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, hat das V. G. 0·89, erstarrt bei etwa 0° krystallinisch und siedet bei 82°. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es löst leicht Schwefel, Phosphor, Jod, Kautschuk, Harze und Fette, weshalb es — besonders das aus Steinkohlentheer gewonnene rohe Benzol — zum Entfernen von Fettflecken benutzt wird. Es brennt mit hell leuchtenter, russender Flamme und die Leuchtkraft des Leuchtgases beruht zum Theil auf der Anwesenheit der Benzoldämpfe. Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. entstehen Substitutionsprodukte.

Nitrobenzol $C_6H_5ON_2$ entsteht durch Kochen von Benzol mit concentrirter Salpetersäure. Das Nitrobenzol ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit vom V. G. 1·2, welche bei + 3° erstarrt und bei 205° siedet. In Wasser ist es fast unlöslich, löst sich aber in Alkohol und Aether. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in *Binitrobenzol* $C_6H_4(NO_2)_2$, indem noch ein zweites Atom H durch NO_2 ersetzt wird. Wird das Nitrobenzol mit reducirenden Substanzen — Schwefelwasserstoff, Zink und Salzsäure, Eisen und Essigsäure — behandelt, so geht es in *Anilin* über. Hierbei wirkt der nascirende Wasserstoff:



$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_7N + 2\,H_2O.$$

Das Nitrobenzol wird in neuerer Zeit in grosser Menge aus Steinkohlentheeröl dargestellt und wegen seines bittermantelartigen Geruches zum Parfürmiren der Seifen oder zur Darstellung des Anilins verwandt.

Wird benzoesaurer Kalk für sich der trocknen Destillation unterworfen so entsteht, wie beim essigsauren Kalk Aceton, eine analoge Verbindung, welche als Benzoyl-Phenyl $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$ zu betrachten ist und *Benzon* oder *Benzophenon* genannt wird. Dasselbe ist ein fester Körper, welcher bei 46° schmilzt und bei 315° siedet.

Im Steinkohlentheer finden sich ausser dem Benzol noch einige andere Kohlenwasserstoffe und namentlich die dem Benzol homologen *Toluol* C_7H_8 und *Xylol* C_8H_{10}, welche dem Benzol ähnlich sind und zur Darstellung der sog. Anilinfarben Verwendung finden.

Das Radikal des Benzols, das Phenyl C_6H_5 finden sich in einer anderen Verbindung, welche im Steinkohlentheer enthalten ist, in dem

Phenol, *Phenylalkohol, Carbolsäure* C_6H_6O. Dasselbe ist von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer entdeckt und kommt unter dem Namen *Kreosot* in den Handel, da es mit dem aus Buchenholz dargestellten und von *Reichenbach* entdeckten Kreosot identisch gehalten wurde.

Das Phenol wird durch fraktionirte Destillation des Steinkohlentheeröls erhalten, das bei 150° bis 180° Uebergehende wird für sich aufgefangen,

mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, und die dabei entstehende Verbindung von phenolsaurem Kali durch Salzsäure zerlegt. Durch Destillation derselben über Chlorcalcium stellt man es im wasserfreien Zustande dar. Dasselbe krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die bei 37° schmelzen und bei 188° sieden. Es riecht eigenthümlich, besitzt einen brennenden Geschmack und erzeugt auf der Haut weisse Flecke. Es brennt mit leuchtender Flamme, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch die geringste Menge Wasser schmilzt es und färbt sich am Lichte braun. Phenol wirkt fäulnisswidrig und ist für Pflanzen und Thiere ein heftiges Gift.

Mit Alkalien bildet es Salze, welche wenig beständig sind. Unter den Substitutionsprodukten ist das wichtigste

Trinitrophenol, *Pikrinsäure* $\left.\begin{matrix} C_6H_2 3(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} O$. Dasselbe findet sich unter den Oxydationsprodukten vieler organischer Körper durch Salpetersäure: des Indigos, der Seide, der Aloe, des Perubalsams u. s. w. Am besten stellt man dasselbe dar durch anhaltendes Erwärmen von Phenol mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in gelben, glänzenden Schuppen, welche durch Umkrystallisiren aus heisser Lösung gereinigt werden. Die Pikrinsäure schmilzt beim Erhitzen und ist in höherer Temperatur flüchtig. Sie schmeckt sehr bitter, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie bildet mit Basen gelbe, krystallisirbare Salze, welche beim Erhitzen explodiren. Die Säure sowie ihre Salze werden zum Gelbfärben der Seide und Wolle benutzt. Taucht man weisse Seide in eine Auflösung der Säure in Wasser, so wird dieselbe sehr schön gelb gefärbt.

Mehrbasische Säuren.

Dieselben enthalten ein zwei- oder dreiwerthiges Radikal und bilden mit derselben Base zwei oder drei verschiedene Salze. Wir beziehen dieselben auf den doppelten oder dreifachen Wassertypus



$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

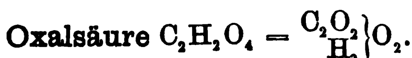
Auch von diesen Säuren ordnen sich einige in homologe Reihen, von denen eine der gliederreichsten die *Oxalsäurereihe* ist.

Von dieser sind folgende Glieder bekannt:

Oxalsäure	$C_2H_2O_4 =$	$\left.\begin{matrix} C_2 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$
Malonsäure	$C_3H_4O_4 =$	$\left.\begin{matrix} C_3H_2 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4 =$	$\left.\begin{matrix} C_4H_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4 =$	$\left.\begin{matrix} C_5H_6 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4 =$	$\left.\begin{matrix} C_6H_8 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$

Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4 = \left.\begin{matrix}C_7H_{10}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$
Korksäure	$C_8H_{14}O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_{12}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$
Anchoinsäure	$C_9H_{16}O_4 = \left.\begin{matrix}C_9H_{14}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O^2.$
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{16}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$
— —	— —
Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4 = \left.\begin{matrix}C_{17}H_{30}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$

Unter diesen sind die bekanntesten die Oxalsäure und Bernsteinsäure.



Oxalsäure $C_2H_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$

Die Oxalsäure, auch *Sauerkleesäure* genannt, findet sich in sehr vielen Pflanzen entweder an Alkali oder an Kalkerde gebunden. Reich an den Salzen dieser Säure sind Oxalis, Rumex, Salicornia, Salsola, Rheum und einige Flechten. Auch im thierischen Organismus kommt dieselbe vor, gewisse Harnsteine (Maulbeersteine) bestehen zum grossen Theil aus oxalsaurem Kalk, im Guano findet sich oxalsaures Ammon. Die Säure entsteht auch künstlich durch Einwirkung von Salpetersäure oder von schmelzendem Kalihydrat auf viele organische Verbindungen, besonders auf Holz und Zucker.

Früher gewann man die Säure durch Auspressen der frischen Pflanzen von Oxalis, die saures oxalsaures Kali enthalten, Fällen durch essigsaures Bleioxyd und Zerlegen des Bleisalzes durch Schwefelsäure. Beim Eindampfen erhält man die Säure.

Man kocht 1 Thl. Zucker mit 8 Thl. concentrirter Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, dampft die Flüssigkeit ein und krystallisirt die erhaltenen Krystalle aus warmem Wasser um. In neuerer Zeit gewinnt man grosse Mengen der Säure, indem man Sägespäne in ein schmelzendes Gemisch von Aetzkali und Aetznatron einträgt.

Aus heisser Lösung krystallisirt die Oxalsäure beim Abkühlen in grossen wasserhellen, monoclinen Krystallen $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Dieselben verwittern erst bei höherer Temperatur, indem sie das Krystallwasser theilweise verlieren, und zerfallen zu einem weissen Pulver. Bei 100° entweicht alles Krystallwasser, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie luftbeständig. In Wasser ist sie löslich ($^{10}/_{100}$ bei 20°, $^{120}/_{100}$ bei 90°), auch heisser Alkohol löst grosse Mengen. Bei 98° schmilzt die krystallisirte Säure und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die vorher entwässerte Säure sublimirt bei 200°, wobei sich ein Theil derselben zersetzt und neben Kohlensäure Ameisensäure bildet:



$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Glycerin auf 100° zerfällt sie ebenfalls in Ameisensäure und Kohlensäure (vergl. Ameisensäure S. 166.) Mit concentrirter

Schwefelsäure erwärmt zerlegt sich die Oxalsäure in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure; setzt man Braunstein zu, so entweicht nur Kohlensäure

Die Oxalsäure schmeckt und reagirt stark sauer. Sie wird in der Kat tundruckerei angewandt. Nur ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich. Man erkennt die Oxalsäure daran, dass sie, mit Schwefelsäure erhitzt, Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickelt, mit Chlorcalcium und Ammoniak einen weissen Niederschlag gibt, welcher in Essigsäure unlöslich, in Salzsäure löslich ist. Auch Gipswasser wird durch Oxalsäure getrübt unter Bildung von oxalsaurem Kalk.

Oxalsaures Kali, Neutrales, *Kaliumoxalat* $K_2C_2O_4 + H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche, monocline Krystalle und entsteht durch Neutralisiren von Oxalsäure mit kohlensaurem Kali. Das *saure oxalsaure Kali* $KHC_2O_4 + H_2O$ ist unter dem Namen *Kleesalz* bekannt und wird aus dem eingedampften Safte von Oxalis erhalten, es bildet nicht verwitternde, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, welche zum Entfernen von Dinten- und Rostflecken aus weisser Wäsche angewandt werden.

Oxalsaurer Kalk, *Calciumoxalat* $CaC_2O_4 + 2\,H_2O$ scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von Chlorcalcium mit oxalsaurem Ammon als weisser Niederschlag aus, der in Wasser und Essigsäure unlöslich ist, in Salzsäure oder Salpetersäure sich löst. Das Krystallwasser entweicht erst bei 200° vollständig. Mit 3 H_2O bildet das Salz Quadratoktaeder oder quadratische Säulen, welche sich in manchen Pflanzenzellen vorfinden.

Aus neutraler Eisenchloridlösung erhält man durch oxalsaures Alkali einen gelblichen Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxyd. Derselbe löst sich in oxalsaurem Kali wieder auf, indem ein Doppelsalz entsteht. Dasselbe bildet sich auch leicht, wenn man Eisenoxydhydrat in Kleesalz löst. Auf der Bildung dieses leichtlöslichen Doppelsalzes beruht die Wirkung des Kleesalzes auf Rostflecke. Wenn man die eine Hälfte einer Oxalsäurelösung mit Soda neutralisirt, dann die andere Hälfte zusetzt und unter mässigem Erwärmen frisch gefälltes Eisenoxydhydrat einträgt, so viel sich löst, so erhält man beim Abkühlen der Lösung ein Doppelsalz von

Oxalsaurem Eisenoxyd - Natron, $3\,Na_2C_2O_4, Fe_2 3C_2O_4 + 6\,H_2O$. Dasselbe bildet grosse smaragdgrüne Krystalle, welche sich leicht im Wasser lösen; die Lösung zersetzt sich im Sonnenlicht unter Entwicklung von Kohlensäure. Die Eisenoxydsalze der Oxalsäure sind grün, während sonst die Eisenoxydsalze braun oder gelb sind.

Substitutionsprodukte der Oxalsäure mit Chlor, Brom- oder Untersalpetersäure sind nicht bekannt. Durch Einwirkung stark oxydirender Substanzen wird dieselbe in Kohlensäure und Wasser zersetzt.

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Die Bernsteinsäure findet sich fertig gebildet im Bernstein, in kleiner Menge in einigen Braunkohlen, im Kraut von Lactuca virosa, Artemisia Absinthium, auch im thierischen Körper ist Bernsteinsäure beobachtet. Bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure, bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten und bei andern chemischen Processen entsteht neben anderen Produkten in kleiner Menge Bernsteinsäure.

Dargestellt wird dieselbe durch Erhitzen von Bernstein in einer eisernen Retorte. Von dem gleichfalls mit im Destillat enthaltenen Bernsteinöl wird sie durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit, dann mit Salpetersäure entfärbt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Oder man lässt rohen äpfelsauren Kalk mit Wasser, Bierhefe und faulem Käse einige Tage bei 30° stehen, dabei bildet sich bersteinsaurer, essigsaurer und kohlensaurer Kalk. Diese Kalksalze werden durch Schwefelsäure zersetzt, aus der eingedampften Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen Bernsteinsäure aus:



$$3\,C_4H_6O_5 = 2\,C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 + H_2O.$$
Aepfelsäure, Bernsteins. Essigsäure,

Die Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, monocline Prismen, welche in 5 Thl. kaltem, in 2 Thl. siedendem Wasser löslich sind. Bei 140° beginnt sie zu sublimiren, bei 180° schmilzt sie und siedet bei 235°, wobei sie in Anhydrit und Wasser zerfällt.

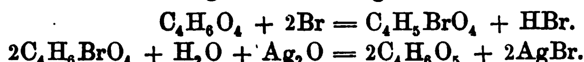
Die Bernsteinsäure enthält ein zweiwerthiges Radikal *Succinyl* $C_4H_4O_2$ und bildet saure und neutrale Salze; die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden und Metalloxyde unlöslich.

Bernsteinsäureanhydrit $C_8H_8O_6$ wird durch Erhitzen der Säure für sich oder besser mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten. Es bildet farblose Krystalle, die bei 120° schmelzen und bei 250° sublimiren. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und wird durch Kochen mit Wasser zu Bernsteinsäure.

Bernsteinsaures Ammon, *Ammoniumsuccinat* $(NH_4)_2C_4H_4O_4$ wird durch Neutralisiren von Bernsteinsäure mit Ammoniak erhalten, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Salz gibt mit neutralen Eisenoxydsalzen einen voluminösen, braunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd. Da Mangansalze durch bernsteinsaure Alkalien nicht gefällt werden, so dienen dieselben zur Trennung des Eisens von Mangan.

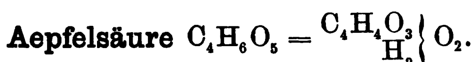
Wenn man Bernsteinsäure mit Brom und Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, so bildet sich ein Substitutionsprodukt derselben, *Monobrombernsteinsäure* $C_4H_5BrO_4$. Diese Verbindung ist interessant, weil dieselbe in Aepfelsäure übergeführt werden kann. Trägt man nämlich in die Auflösung derselben in Wasser frisch gefälltes Silberoxyd, so scheidet

ich Bromsilber aus und es entsteht Aepfelsäure. Die hierbei stattfindenden Processe lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$C_4H_6O_4 + 2Br = C_4H_5BrO_4 + HBr.$$
$$2C_4H_6BrO_4 + H_2O + Ag_2O = 2C_4H_6O_5 + 2AgBr.$$

Es lässt sich also Bernsteinsäure in Aepfelsäure und (wie wir bei der Aepfelsäure sehen) Aepfelsäure in Bernsteinsäure verwandeln.



Aepfelsäure $C_4H_6O_5 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_3\\H_2\end{matrix}\right\} O_2.$

Dieselbe findet sich theils frei, theils in Verbindung in vielen Pflanzen: in unreifen Aepfeln, in Vogelbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Kirschen und anderen Früchten.

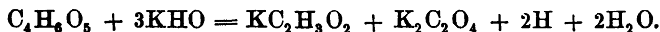
Die Aepfelsäure stellt man am besten aus unreifen Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) dar. Man erhitzt den ausgepressten Saft bis zum Sieden, setzt so viel Kalkmilch zu, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt und kocht weiter. Es scheidet sich neutraler äpfelsaurer Kalk aus, den man mit warmer verdünnter Salpetersäure zersetzt. Beim Erkalten erhält man grosse Krystalle von saurem äpfelsaurem Kalk, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd erhält man äpfelsaures Bleioxyd, welches man nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit im Wasserbade erhält man die Säure in fester Form. Die Aepfelsäure ist zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich, sie schmilzt bei 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die Aepfelsäure bildet mit Alkalien in Wasser lösliche Salze, von denen das *saure äpfelsaure Ammon* $C_4(NH_4)H_5O_5$ in grossen rhombischen Prismen krystallisirt, welche durch hemiedrische Flächen ausgezeichnet sind.

Die Aepfelsäure erleidet einige interessante Zersetzungen und Umwandlungen. Dass die Aepfelsäure bei Gegenwart von Hefe und faulem Käse durch Gährung in Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure zerfällt, ist schon bei der Bernsteinsäure erwähnt. Die Aepfelsäure kann betrachtet werden als Bernsteinsäure + Sauerstoff, als Oxydbernsteinsäure $C_4H_6O_5 = C_4H_6O_4 + O$. Wenn man Aepfelsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 130° erhitzt, so wird dieselbe zu Bernsteinsäure reducirt unter Ausscheidung von Jod:



$$C_4H_6O_5 + 2HJ = H_2O + 2J + C_4H_6O_4.$$

Durch Erwärmen mit Salpetersäure wird dieselbe in Oxalsäure verwandelt. Erhitzt man Aepfelsäure mit Kalihydrat, so entsteht oxalsaures und essigsaures Kali:

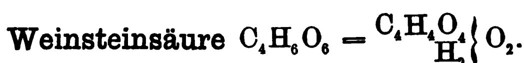


$$C_4H_6O_5 + 3KHO = KC_2H_3O_2 + K_2C_2O_4 + 2H + 2H_2O.$$

Erhitzt man Aepfelsäure für sich auf 150°, so entweicht Wasser und es entsteht eine andere Säure

Fumarsäure $C_4H_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, welche in einigen Pflanzen fertig gebildet vorkommt, so z. B. in Fumaria officinalis, Glaucium luteum, im isländischen Moos und anderen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in glimmerähnlichen Blättchen. Selbst aus den verdünntesten Lösungen scheidet sich durch salpetersaures Silberoxyd unlösliches fumarsaures Silberoxyd aus.

Beim Erhitzen auf 200° verwandelt sich die Fumarsäure in die isomere *Maleïnsäure* $C_4H_4O_4$, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist. Bei längerem Erhitzen auf 130° verwandelt sich diese wieder in Fumarsäure.



Weinsteinsäure $C_4H_6O_6 = \left.\begin{matrix} C_4H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

Die Weinsteinsäure oder Weinsäure steht zur Aepfelsäure in ähnlicher Beziehung, wie diese zur Bernsteinsäure, man kann sie betrachten als Oxydäpfelsäure:



$C_4H_6O_4$ Bernstein-



$C_4H_6O_5$ Aepfel-



$C_4H_6O_6$ Weinsteinsäure.

Die Weinsteinsäure ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren; sie findet sich vorzugsweise mit Kali verbunden in den Weintrauben als saures weinsteinsaures Kali. Dasselbe scheidet sich aus dem Wein bei längerem Liegen in Form einer festen Kruste am Boden der Fässer als *Weinstein* aus, da dasselbe wohl in Wasser, nicht aber in alkoholischen Flüssigkeiten löslich ist. Der Weinstein bildet eine mehr oder weniger gefärbte, krystallinische Masse, welche durch Auflösen in heissem Wasser, Filtriren und Abkühlen der Lösung gereinigt wird. Der gereinigte Weinstein wird durch Chlorcalcium und Aetzkalk in unlöslichen weinsteinsauren Kalk verwandelt, welcher durch Schwefelsäure zersetzt, die Säure liefert.

Die Weinsteinsäure bildet wasserhelle monocline Säulen, welche sich an der Luft nicht verändern. Sie sind wasserfrei, lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether. Die Lösung schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt sich aber mit der Zeit unter Bildung schleimiger, algenartiger Fäden.

Mit Basen bildet die Weinsteinsäure Salze:

Neutrales weinsaures Kali, *Kaliumtartrat* $K_2C_4H_4O_6$ bildet leicht lösliche, grosse, durchsichtige Krystalle. *Saures weinsaures Kali* (Kaliumbitartrat) $KHC_4H_4O_6$ wird gewöhnlich *Weinstein* genannt. Es wird aus dem Wein gewonnen, aus dem es sich in dem Maasse ausscheidet, als der Alkoholgehalt desselben zunimmt. Es ist in 240 Thl. kaltem und in 15 Thl. heissem Wasser löslich. Aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich, wenn dieselbe unter fortwährendem Umrühren erkaltet, als feines Krystallmehl aus, welches unter dem Namen *Weinsteinrahm,* Cremor tartari, be-

kannt ist. Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser scheidet die Weinsteinsäure aus Kalisalzen dasselbe als weissen krystallinischen Niederschlag aus. Beim Erhitzen zersetzt sich der Weinstein und hinterlässt eine schwarze Masse, welche aus kohlensaurem Kali und Kohle besteht. Mit Natron bildet die Weinsäure ebenfalls zwei Salze, welche in Wasser leicht löslich sind.

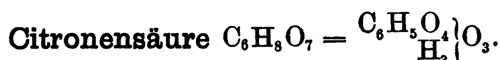
Weinsaures Natron-Kali $NaKC_4H_4O_6 + 4\,H_2O$ wird durch Neutralisiren von Weinstein mit kohlensaurem Natron erhalten und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in Form sehr grosser, wasserheller, rhombischer Säulen aus, welche hemiedrisch ausgebildet sind. Dieses schöne Salz ist unter dem Namen *Seignettesalz* bekannt.

Weinsaurer Kalk, *Calciumtartrat* $CaC_4H_4O_6 + 4\,H_2O$ ist ein weisser Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist, sich aber in Säuren, selbst in Essigsäure leicht löst.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, *Brechweinstein,* $K\,(Sb\,O)\,C_4H_4O_6$, wird durch Kochen von Weinsteinsäure mit Antimonoxyd dargestellt und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in grossen, verwitternden Krystallen aus, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Der Brechweinstein wird in der Medicin angewandt, er wirkt in sehr kleinen Gaben (0·05 Grm.) brechenerregend, in grösseren giftig.

Die Weinsäure schmilzt bei 170° und allmählich geht ohne Wasserverlust in eine isomere Säure über, welche man *Metaweinsäure* genannt hat. Erhitzt man die Weinsäure längere Zeit auf 180°, so verliert sie Wasser und geht in *Weinsäureanhydrit* $C_4H_4O_5$ über, ein weisses, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. Steigert man die Hitze noch weiter, so erhält man eine grosse Menge Zersetzungsprodukte: Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd, Kohle und andere.

Erhitzt man Weinsteinsäure längere Zeit in zugeschmolzener Röhre mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sich dieselbe unter Ausscheidung von Jod zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure.



Citronensäure $C_6H_8O_7 = \left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$.

Dieselbe findet sich in den Citronen, den Preisselbeeren, neben Aepfelsäure und Weinsäure in den Stachelbeeren, Johannistrauben, Erdbeeren, Heidelbeeren und in andern Pflanzen. Man stellt sie aus den Citronen dar, indem man den ausgepressten Saft unter Erwärmen mit Kreide und Kalkmilch neutralisirt, den Niederschlag mit heissem Wasser auswäscht und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die vom Gips abfiltrirte Lösung gibt beim Eindampfen und Abkühlen grosse Krystalle von Citronensäure.

Die Citronensäure bildet klare, durchsichtige Krystalle mit 1 H_2O, welches sie bei 100° verliert. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser und

Alkohol, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle schon unter 100°. Erhitzt man Citronensäure auf 175°, so entweicht Wasser, und es bleibt eine neue Säure zurück, *Aconitsäure* $C_6H_6O_6$; setzt man das Erhitzen fort, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche mehrere Säuren enthält.

Bei der Behandlung oxydirender Substanzen liefert die Citronensäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure und andere Produkte. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sie Oxalsäure und Essigsäure unter Aufnahme von Wasser:



$$C_6H_8O_7 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2\ C_2H_4O_2.$$

Die Citronensäure ist eine 3 basische Säure, sie enthält das 3 werthige Radikal *Citryl* $C_6H_5O_4$ und bildet mit Basen 3 verschiedene Salze. Die Alkalisalze sind löslich in Wasser.

Neutraler citronensaurer Kalk $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\ H_2O$ ist ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz, welches sich aber beim Kochen der Lösung ausscheidet. Löst man das neutrale Salz in Citronensäurelösung, so erhält man beim Abdampfen glänzende Blätter von saurem citronensaurem Kalk $CaHC_6H_5O_7 + H_2O$.

Citronensaures Silberoxyd, *Silbercitrat* $Ag_3C_6H_5O_7$ fällt als weisser Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd aus Lösungen der citronensauren Salze. Derselbe schwärzt sich am Lichte rasch, löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder aus.

Die durch Erhitzen von Citronensäure entstehende *Aconitsäure* $C_6H_6O_6$ ist ebenfalls eine 3 basische Säure und findet sich im Kraut der Aconitum-Arten wie im Equisetum fluviatile fertig gebildet.

Ausser den genannten Säuren finden sich im Pflanzenreich noch eine grosse Anzahl anderer Säuren, welche zum grössten Theil gewissen Pflanzenfamilien eigenthümlich sind. So finden sich

in der Chinarinde *Chinasäure* $H_2C_7H_{10}O_6$,

im Opium *Mekonsäure* $H_3C_7HO_7$,

im Schöllkraut *Chelidonsäure* $H_3C_7HO_6$,

in Angelikawurzeln *Angelikasäure* $HC_5H_7O_2$ und in anderen Pflanzen noch andere Säuren.

Auch im Thierkörper finden sich einige Säuren, von denen die bekannteste die

Milchsäure $C_3H_6O_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ ist. Dieselbe kommt im Magensaft, in der Fleischflüssigkeit, in saurer Milch und anderen thierischen Flüssigkeiten vor. Sie bildet sich unter bestimmten Umständen bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, in Folge dessen findet sie sich im Sauerkohl, sauren Gurken und anderen eingemachten Gemüsen. Am vortheilhaftesten stellt man dieselbe dar, indem man Rohrzucker mit etwas Weinsteinsäure bei 30°

einige Tage stehen lässt, dann geriebenen alten Käse, saure Milch und Kreide zusetzt und 8 Tage an einen warmen Ort stellt. Es bildet sich ein Brei von milchsaurem Kalk, der ausgepresst, durch Lösen in heissem Wasser gereinigt wird und beim Zersetzen mit Schwefelsäure Milchsäurelösung liefert. Beim Eindampfen der Lösung erhält man die Milchsäure als farblosen, dicken Syrup von stark saurem Geschmack. Sie löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol.

Die Salze der Milchsäure sind in Wasser löslich und lassen sich in Krystallen erhalten. Lässt man die milchsauren Salze mit faulenden Körpern (faulem Käse) bei einer Temperatur von 30—35° in Berührung, so verwandeln sie sich in buttersaure Salze:



$$2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H.$$

Hippursäure $C_9H_9NO_3$ findet sich im Harn der Grasfresser, besonders der Pferde und Rinder, auch im Menschenharn und dem Guano ist sie in kleiner Menge enthalten. Man stellt sie aus Pferde- oder Kuhharn dar, indem man denselben stark eindampft und mit Salzsäure versetzt, die ausgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Die Hippursäure bildet lange weisse Nadeln, welche sich leicht in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser lösen. Sie schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Dieselbe bildet sich aus Benzoesäure oder solchen Substanzen, welche leicht Benzoesäure bilden, wie Bittermandelöl, beim Durchgang durch den menschlichen Körper; sie erscheint im Harn.

Im Harn der Menschen und fleischfressenden Thiere findet sich eine eigenthümliche Säure

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$. Dieselbe scheidet sich oft schon beim Erkalten des Harns ab, besser auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure. Auch im Guano und vielen Harnsteinen, sowie in den Gichtknoten ist dieselbe enthalten. Man stellt dieselbe am besten dar aus Schlangenexcrementen, welche fast nur aus harnsaurem Ammoniak bestehen, indem man die feingepulverten Excremente mit verdünnter Natronlauge kocht, filtrirt und der Lösung Salzsäure zusetzt, welche sogleich Harnsäure abscheidet. Die Harnsäure ist geruch- und geschmacklos, in kaltem und siedendem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Dieselbe bildet wenig bemerkenswerthe Salze, ist aber in neuerer Zeit wegen ihrer zahlreichen Zersetzungsprodukte Gegenstand interessanter Untersuchungen geworden.

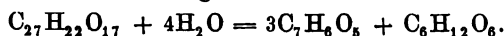
Gerbsäure.

In den Blättern, im Holz, in der Rinde, in den Früchten und in eigenthümlichen krankhaften Gebilden sehr vieler Pflanzen findet sich ein Stoff, wegen dessen diese Pflanzentheile schon seit langer Zeit als Gerbmaterialien angewandt werden. Man nennt denselben *Gerbstoff* oder, da sich derselbe wie eine Säure verhält, *Gerbsäure*. Dieselbe ist in vieler Hinsicht von den

bisher betrachteten Säuren verschieden, sie reagirt sauer, schmeckt adstringirend, gibt mit Eisenoxydsalzen einen grünen oder blauschwarzen Niederschlag, fällt leim- und eiweissartige Stoffe und bildet mit thierischen Häuten Leder. Es hat sich herausgestellt, dass der in verschiedenen Pflanzen enthaltene Gerbstoff nicht identisch ist, sondern dass die verschiedenen Pflanzenfamilien verschiedene Gerbsäuren enthalten, und man benennt dieselbe nach der Pflanze, aus der sie stammt. Die bekannteste und am häufigsten vorkommende ist die

Eichengerbsäure *Tannin* $C_{27}H_{22}O_{17}$. Dieselbe findet sich in der Eichenrinde, besonders aber in den Galläpfeln (Auswüchsen an den Blattstielen von Quercus infectoria, veranlasst durch das Einlegen von Eiern der Gallwespe, Cynips), in den chinesischen Galläpfeln, in den Blättern von Sumach (Rhus coriaria). Man stellt die Säure dar aus Galläpfeln. Diese werden sehr fein pulverisirt und mit alkohol- und wasserhaltigem Aether ausgezogen. Die Flüssigkeit trennt sich in 2 Schichten, die untere, dickflüssige ist eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in Wasser, die obere Aether mit Alkohol und wenig Gerbsäure. Die untere Schicht wird im Wasserbade verdampft und es hinterbleibt die Gerbsäure als hellgraues oder hellgelbliches Pulver oder als amorphe, poröse, glänzende Masse. Sie besitzt keinen Geruch, schmeckt adstringirend, reagirt sauer und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, in wasserfreiem Aether ist sie unlöslich. Aus der Auflösung in Wasser wird sie durch viele Salze, Kochsalz, Chlorkalium, durch Schwefelsäure, Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure ausgeschieden.

Bei Abschluss der Luft hält sich die wässrige Lösung gut, bei Luftzutritt färbt sie sich braun, es bildet sich unter Aufnahme von Sauerstoff Kohlensäure und Gallussäure. Dieselbe Zersetzung erfährt die Gerbsäure bei Gegenwart eines Fermentes, welches in den Galläpfeln enthalten ist und durch Wasser mit der Gerbsäure aufgelöst wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird sie unter Aufnahme von Wasser in Zucker und Gallussäure zerlegt:



$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = 3C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Mit Eisenoxydulsalzen bleibt die luftfreie Gerbsäurelösung unverändert, beim Zutritt der Luft, besonders beim Schütteln, färbt sich die Flüssigkeit blau bis schwarz. Mit Eisenoxydlösung bildet sich sogleich ein schwarzer Niederschlag, der in der Lösung suspendirt bleibt. Diese Flüssigkeit mit Gummi versetzt, bildet unsere gewöhnliche *Galläpfeldinte.* Zur Bereitung derselben zieht man 3 Thl. pulverisirte Galläpfel mit 16 Thln. Wasser drei Tage lang aus, filtrirt und setzt 1 Thl. Eisenvitriol und 1 Thl. arabisches Gummi in 3 Thln. Wasser gelöst zu. Einige Tropfen Kreosot oder Quecksilberchloridlösung verhindern die Schimmelbildung. Diese Dinte dunkelt nach, da erst bei Zutritt der Luft sich aus dem Eisenoxydulsalz die Eisenoxydverbindung bildet. Die Gerbsäurelösung bildet mit Eiweiss und Leimlösung einen weissen, käseartigen Niederschlag; taucht man ein Stück

frische thierische Haut in die Lösung, so wird die Säure von derselben völlig aufgenommen, und diese wird dadurch biegsam und haltbar, sie wird zu *Leder*. Im chemischen Laboratorium gebraucht man als Reagens einen Auszug von gepulverten Galläpfeln mit Alkohol, eine *Galläpfeltinctur*, die sich besser hält, als eine Auflösung von Gerbsäure in Wasser.

Die Gerbsäure verbindet sich mit Basen zu wenig charakteristischen Salzen; die der Alkalien sind in Wasser löslich, verändern sich aber bei Luftzutritt rasch; mit alkalischen Erden bildet sie unlösliche Verbindungen.

Wird Gerbsäure für sich erhitzt, so schmilzt sie bei 200° und bildet bei 212° neben einem schwarzen Rückstand Kohlensäure und Pyrogallussäure.

Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$. Diese Säure findet sich in geringer Menge in den Galläpfeln, in grösserer im Divi-Divi (Früchte von Caesalpina coriaria), im Sumach, in den Mangokörnern und in den Blättern der Bärentraube u. s. w. Man stellt sie am leichtesten aus Galläpfeln dar, indem man diese pulverisirt, mit Wasser übergiesst und einige Wochen an einem warmen Orte stehen lässt. Man filtrirt, kocht den Rückstand mit Wasser aus und erhält beim Abkühlen Gallussäure. Die Gerbsäure zersetzt sich unter dem Einfluss eines in den Galläpfeln enthaltenen Fermentes und des Sauerstoffs der Luft in Gallussäure, Kohlensäure und Wasser:



$$C_{27}H_{22}O_{17} + 12\,O = 3\,C_7H_6O_5 + 6\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Die Gallussäure krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, ist geruchlos und schmeckt schwach sauer. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich, bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 210° zersetzt sie sich in Kohlensäure und *Pyrogallussäure:*



$$C_7H_6O_5 = C_6H_6O_3 + CO_2.$$

Die Lösung der Gallussäure fällt die Leimlösung nicht, gibt mit Eisenoxydlösungen einen blauen Niederschlag der sich nach einiger Zeit löst, wobei die Lösung entfärbt wird. Sie reducirt die Gold- und Silberlösungen zu Metall. Mit Basen bildet sie sehr wenig beständige Salze.

Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ wird dargestellt, indem man scharfgetrocknete Gallussäure mit dem doppelten Gewicht Bimsteinpulver in einer Retorte im Oelbade auf 215° erhitzt. Dabei sublimirt die Pyrogallussäure und setzt sich im Halse der Retorte in blendend weissen, langen Blättchen ab. Diese schmecken bitter, röthen nicht Lackmus, lösen sich leicht in Wasser, schmelzen bei 115° und sieden bei 210°. Erhitzt man Pyrogallussäure rasch über diese Temperatur, so zersetzt sie sich. Die trockene Säure hält sich an der Luft unverändert, die Auflösung in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Alkali, absorbirt rasch Sauerstoff und färbt sich dabei braun. Die Gold- und Silberlösungen werden durch Pyrogallussäure sofort reducirt, sie wird deshalb in der Photographie in grosser Menge angewandt. Eine alkalische Lösung der Pyrogallussäure kann wegen ihrer grossen Neigung, Sauerstoff zu absorbiren, zur Bestimmung des Sauerstoffs der Luft dienen.

Im Gelbholz Morus tinctoria findet sich eine eigenthümliche Gerbsäure, *Moringerbsäure* $C_{18}H_{16}O_{10}$, welche eine gelbe Farbe besitzt, in der China-

rinde findet sich *Chinagerbsäure*, in der Kaffeebohne *Kaffeegerbsäure*, in dem Catechu, einem braunen Extrakt aus dem Holze von Acacia Catechu, die *Catechugerbsäure* und in anderen Pflanzen noch andere Gerbsäuren, welche in der Gerberei oder Färberei zur Hervorbringung schwarzer oder grüner Farben angewandt werden.

III. Alkohole.

Die unter dem Namen *Alkohol, Spiritus* oder *Weingeist* bekannte Flüssigkeit ist der Repräsentant einer Reihe von Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, sich gegen Lackmus neutral verhalten, mit Säuren Verbindungen eingehen und sich unter Austritt von 2 H und Aufnahme von 1 O in eine Säure verwandeln, welche man die *zugehörige Säure* nennt. Eine zwischen dem Alkohol und der Säure liegende Verbindung, welche nur 2 H weniger enthält, als der Alkohol, nennt man den *Aldehyd* des Alkohols.

Man bezieht die Alkohole auf den Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ und nimmt in denselben ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Radikal an, welches den Wasserstoff vertritt. Die meisten Alkohole enthalten ein einwerthiges, nur wenige ein zwei- oder dreiwerthiges Radikal; wir beziehen dieselben dann auf den ein-, zwei- oder dreifachen Wassertypus.

Viele Alkohole lassen sich in homologe Reihen ordnen; eine der gliederreichsten und bekanntesten ist die Seite 157 mitgetheilte. Von jedem Gliede dieser Reihe leitet man eine grosse Anzahl anderer Verbindungen ab, welche wir im Anschluss an den Alkohol als Abkömmlinge desselben betrachten werden. Wir beginnen mit dem zweiten als dem wichtigsten Gliede obiger Reihe, mit dem



Aethylalkohol $C_2H_6O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$.

Derselbe, schlechtweg *Alkohol* genannt, entsteht aus zuckerhaltigen Substanzen durch *Gährung*. Man versteht hierunter das Zerfallen des Zuckers unter dem Einfluss thierischer oder pflanzlicher Organismen in Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung. Die Stoffe, unter deren Einfluss die Gährung eintritt, nennt man *Gährungserreger* oder *Fermente*. Dieselben sind im Wachsen und Vermehren begriffene Organismen und je nach der verschiedenen Natur derselben entstehen aus den in Gährung versetzten Körpern verschiedene Produkte. Das wichtigste und bekannteste Ferment ist die *Hefe* (Bierhefe, Bärme, Gest), unter deren Einfluss der Zucker vorzugsweise in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, und welche besonders bei der Bier- und Weingährung gewonnen werden kann.

Die Hefe erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen, kugeligen Zellen bestehend, welche entweder einzeln oder aneinandergereiht sind. Sie scheidet sich bei der Gährung, wenn diese bei niedriger Temperatur langsam verläuft, auf dem Boden der Gährungsgefässe als *Unterhefe,* wenn dieselbe bei etwas höherer Temperatur rascher verläuft, als *Oberhefe* an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Die Gährung ist ein Vegetationsprocess, welcher nur unter den für die Entwicklung der Hefenpilze günstigen Bedingungen vor sich geht. Hierzu gehört eine verdünnte Zuckerlösung (höchstens 1 Zucker auf 4 Wasser), eine nicht zu hohe oder zu niedrige Temperatur (zwischen + 5 und 25 ^{0} C) und die Gegenwart solcher Substanzen, welche alle Pflanzen zu ihrem Wachsthum und Gedeihen bedürfen: phosphorsaure Alkalien, alkalische Erden und stickstoffhaltige Verbindungen. Fehlen diese letzteren, so geht die Gährung nur sehr langsam vor sich, es entwickeln sich neue Hefenpilze nur auf Kosten der mineralischen Bestandtheile abgestorbener Hefe, wie dieses z. B. in einer reinen Zuckerlösung der Fall ist. Setzt man dagegen zu einer reinen Zuckerlösung kleine Mengen phosphorsaurer und salpetersaurer Salze, so geht die Gährung sehr energisch vor sich und es findet eine starke Vermehrung der zugesetzten Hefe statt. Alle diejenigen Umstände und Stoffe, welche das Gedeihen der Pflanzen überhaupt verhindern, wirken auch der Gährung entgegen: Siedehitze, Kochsalz, Sublimat, arsenige Säure, Mineralsäuren, Blausäure, Alkalien, Metallsalze u. s. w.; diese lassen die Gährung gar nicht beginnen oder unterdrücken die begonnene Gährung.

Bisweilen, wie bei der Gährung des Traubensaftes, wird nicht besondere Hefe zugesetzt; diese *Selbstgährung* des Weines geht aber vor sich durch Hefenpilze, welche aus der Luft stammen, an welchen dieselbe namentlich in den betreffenden Räumen reich ist. Schliesst man die Möglichkeit des Zutritts solcher aus der Luft stammenden Hefenpilze aus, so tritt eine Gährung nicht ein. Meistens setzt man aber zu anderen zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche in Gährung übergehen sollen, besonders Hefe zu. Phosphorsaure Salze und stickstoffhaltige Verbindungen finden sich in den betreffenden Flüssigkeiten Traubensaft, Malzextrakt u. s. w. in hinreichender Menge.

Da die hauptsächlichsten Produkte der Zersetzung des Zuckers durch Gährung, Alkohol und Kohlensäure sind, so kann man den chemischen Vorgang wenigstens sehr annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} = 2\ \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} + 2\ CO_2.$$

Es entstehen aber ausserdem noch andere Verbindungen, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, z. B. Glycerin, Bernsteinsäure, und wird ein Theil des Zuckers zur Bildung der Cellulose verwandt, aus welcher die Hefenzellen bestehen.

Durch Gährung zuckerhaltiger Substanzen werden vorzugsweise drei alkoholische Flüssigkeiten gewonnen: *Wein, Bier* und *Branntwein.*

Wein gewinnt man durch Gährung des ausgepressten Saftes der Weintrauben, Johannisbeeren, Aepfel und anderer Obstsorten, wobei man aber nicht allen Zucker in Alkohol überführt; die Kohlensäure entweicht voll-

ständig. Die völlig reifen Weintrauben werden ausgepresst (gekeltert), und der erhaltene Saft (Most) in offenen Kufen oder Fässern bei einer Temperatur von 10° C. der Gährung überlassen. Nach 2 bis 3 Wochen ist dieselbe beendet und der Wein wird in gut verspundete Fässer gefüllt und einer Nachgährung unterworfen. Hierbei bilden sich eigenthümliche Verbindungen, die den Geschmack und Geruch, die *Blume* und das *Bouquet* des Weines bedingen, welche wir später als zusammengesetzte Aether kennen lernen werden. Da sich hierbei auch der Alkoholgehalt des Weines langsam vermehrt, so scheidet sich am Boden der Fässer das dadurch schwerer löslich werdende weinsteinsaure Kali als roher Weinstein in krystallinischen Krusten ab. Der Wein enthält Zucker, Alkohol, Salze, besonders Weinstein, ätherartige Verbindungen, welche den Geruch bedingen, und einen in Alkohol löslichen gelben oder rothen Farbstoff. Der rothe Wein wird dadurch erhalten, dass man bei der Gährung einen Theil der von rothen Trauben rührenden Schalen (Trestern) zusetzt; der sich bildende Alkohol löst aus diesen den rothen Farbstoff und auch etwas Gerbsäure auf, woher der herbe Geschmack dieser Weine rührt. Der mehr süsse oder saure Geschmack der Weine ist durch einen grösseren oder mindern Gehalt an Zucker und Weinstein bedingt. Der Alkoholgehalt der Weine ist sehr verschieden, die leichtesten enthalten 5 Volumprocent Alkohol, Rheinwein enthält 9, Burgunder 10, Bordeaux 10—12, Ungarwein 9—11, Xeres 17 und Madeira 17—23 pCt. Alkohol. Da die Stärke des Weines von dessen Alkoholgehalt und dieser vom Zuckergehalt der Trauben abhängt, so setzt man oft in nassen, kalten Jahren, wenn die Trauben zuckerarm bleiben, zu dem ausgekelterten Saft Zucker, um dadurch den Alkoholgehalt zu vermehren. Moussirende Weine werden vor vollendeter Gährung mit einem Zusatz von Zucker in Flaschen gefüllt, gut verkorkt und der Nachgährung überlassen. Hierbei wird die sich erzeugende Kohlensäure von dem Wein absorbirt und bewirkt bei Oeffnen der Flasche das Aufschäumen.

Bier ist ein aus gekeimter Gerste oder Weizen (*Malz*) bereitetes Getränk. Das Rohmaterial ist die in den Getreidearten enthaltene Stärke, welche durch gewisse Operationen theils in Stärkegummi (Dextrin), theils in Zucker übergeführt wird. Nur letzterer wird durch Gährung in Alkohol verwandelt, aber diese Gährung wird nicht vollendet, sondern ein Theil des Zuckers liefert durch eine sehr langsame Nachgährung die zur Haltbarkeit des Bieres nöthige Kohlensäure. Um die Gerste in Malz zu verwandeln, wird dieselbe in Wasser eingeweicht, auf Haufen geschüttet und dadurch eine Keimung bewirkt, bei welcher das Stärkemehl in Gummi und Zucker verwandelt wird. Durch Trocknen an der Luft oder auf Darren wird die Keimung unterbrochen und das Malz haltbar gemacht. Dasselbe wird dann grob gemahlen (geschroten) und durch warmes Wasser extrahirt. Die zuckerhaltige Flüssigkeit (*Maische*) wird zunächst für sich (*Würze*), dann mit Hopfen gekocht, die gehopfte Würze auf grossen, flachen Behältern (*Kühlschiffen*) rasch gekühlt und in Fässern bei niedriger Temperatur unter *Zusatz von Hefe* in Gährung versetzt. Je nach der Temperatur tritt *Unter-*

der *Obergährung* ein. Nach vollendeter Gährung wird das Bier auf Fässer gefüllt und es macht bei offenem Spunde eine langsame Nachgährung durch, wobei die entweichende Kohlensäure das Bier vor Luftzutritt und dem dadurch bewirkten Sauerwerden schützt. Das Bier enthält ausser 3 bis 10 pCt Alkohol, Zucker, Stärkegummi, Hopfenbitter, Salze, kleine Mengen Pflanzeneiweiss und Kohlensäure. Die bei der Bierbrauerei gewonnene Hefe wird theils in der Bäckerei zum Auftreiben des Brotteiges, theils zur Einleitung einer neuen Gährung verwandt.

Branntwein nennt man ein durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten bereitetes Getränk. Man benutzt hierzu Wein, Bier und besonders versetzt man zu diesem Zweck zuckerhaltige Flüssigkeiten in Gährung, welche man aus Malz und Getreide oder Kartoffeln herstellt. Jenachdem verschiedene Substanzen zu seiner Darstellung verwandt wurden, führt die alkoholische Flüssigkeit verschiedene Namen: Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Rum, Franzbranntwein, Arak u. s. w. Die gewöhnlichen Branntweine werden jetzt durch Vermischen von Wasser mit starkem Alkohol unter Hinzufügen von Farbstoff und einigen den Geschmack bedingenden Substanzen hergestellt. Zur Erlangung des hierzu nöthigen Alkohols wird geschrotenes Getreide oder gekochte und zerquetschte Kartoffeln mit Malzmehl und Wasser von 70° längere Zeit gut durchgearbeitet. Dadurch verwandelt sich das in den Materialien enthaltene Stärkemehl in Zucker. Diese Flüssigkeit (*Maische*) wird abgekühlt und mit Bierhefe versetzt und dadurch eine Gährung eingeleitet. Nach 3 — 4 Tagen ist die Gährung beendet und die alkoholhaltige Flüssigkeit wird in geeigneten Destillationsgefässen durch Wasserdampf destillirt. Hierbei geht vorzugsweise der flüchtigere Alkohol über, der Destillationsrückstand, die *Schlämpe,* wird als Viehfutter verwandt.

Neben dem Aethylalkohol bildet sich bei der Gährung ein ihm homologer Körper, der Amylalkohol, welcher, weniger flüchtig, gegen das Ende der Destillation mit übergeht und dem Alkohol einen widerwärtigen Geruch und Geschmack giebt. Man entfernt diesen Stoff, *Fuselöl* genannt, aus dem Alkohol, indem man denselben durch Kohle filtrirt.

Um sich eine Vorstellung von den bei der Branntweinfabrikation vorkommenden Processen zu machen, stellt man sich durch Kochen von Stärke mit Wasser einen steifen Kleisterbrei dar und rührt in denselben, wenn er auf 70° abgekühlt ist, eine kleine Menge zerstossenes Gerstenmalz. Nach kurzer Zeit, während welcher man die Temperatur von 70° zu halten sucht, wird der anfangs steife Brei ganz flüssig und schmeckt süsslich, es ist die Stärke in Zucker übergeführt. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird dieselbe in einen geräumigen Glaskolben gegeben und mit Bierhefe versetzt. Man verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine Durchbohrung ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr führt, durch welches später Wasserdampf eingeleitet werden kann. Durch die andere Durchbohrung führt ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Rohr, welches mit einem Gasentwicklungsrohr verbunden wird, um die entweichende Kohlensäure in Cylindern über Wasser auffangen zu können. Die Gährung beginnt sehr bald, die Flüssigkeit schäumt auf, die Hefe vermehrt sich und die entweichende Kohlensäure kann

als Maass für die Menge des gebildeten Alkohols dienen. Hat nach 2 Tagen die Kohlensäureentwicklung und damit die Gährung ihr Ende erreicht, so wird durch das eine lange Glasrohr Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Diese geräth sehr bald ins Kochen, und die sich daraus entwickelnden Dämpfe werden durch 2 oder 3 leere Glasgefässe geführt, welche durch die umgebende Luft einigermassen abgekühlt werden. Die aus diesen Gefässen entweichenden Dämpfe werden durch einen Liebig'schen Kühler völlig condensirt. Die sich im ersten Gefäss ansammelnde Flüssigkeit ist sehr dünner Alkohol, während das zweite Gefäss schon stärkeren Alkohol enthält und die aus dem Kühler ablaufende Flüssigkeit der stärkste Alkohol ist, wie man sich leicht durch ein Aräometer oder Alkoholometer überzeugen kann. Auch im Grossen wendet man dieses Princip der theilweisen Condensation zur Erzielung eines starken Alkohols an.

Der durch Destillation erhaltene Alkohol ist niemals wasserfrei und selbst durch wiederholte Destillation lässt sich nur ein ungefähr 90procentiger Alkohol erhalten. Um wasserfreien Alkohol, sog. *absoluten Alkohol* zu erhalten, setzt man dem wasserhaltigen Alkohol frisch gebrannten Kalk oder Chlorcalcium zu und destillirt nach einiger Zeit den Alkohol ab.

Der Gehalt der alkoholischen Flüssigkeiten an absolutem Alkohol ist sehr verschieden, so enthält:

Gewöhnliches Bier	2— 2·5	pCt.	Alkohol.
Lagerbier	3— 5	„	„
Wein	5—12	„	„
Madeira	17—23	„	„
Branntwein	40—45	„	„
Rum	50—60	„	„
Weingeist (Brennspiritus)	60—70	„	„
Sprit (Spiritus vini)	85—92	„	„
Käuflicher Alcohol absolutus	98—99	„	„

Der **Alkohol**, Aethylalkohol, ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmen Geruch und brennendem Geschmack. Sein V. G. ist bei 15° C. 0·794, er siedet bei 78°,4 selbst bei — 110° wird er nicht fest. Er brennt mit nicht leuchtender Flamme. Mit Wasser und Aether lässt er sich in jedem Verhältniss mischen, auch entzieht er manchen krystallisirten Salzen das Krystallwasser und zieht sogar Wasser aus der Luft an. Beim Vermischen mit Wasser tritt unter beträchtlicher Erwärmung eine Contraktion ein, ein Gemisch von 52·3 Vol. Alkohol mit 47·7 Vol. Wasser (in einem Barometerrohr zu zeigen) gibt nicht 100, sondern nur 96·3 Vol. Flüssigkeit. Den Alkoholgehalt der im Handel unter verschiedenen Namen vorkommenden Mischungen von Alkohol und Wasser bestimmt man durch *Alkoholometer*. Es sind diese nach Art der Aräometer eingerichtete Apparate, welche eine durch Versuche festgesetzte Skala besitzen, auf welcher entweder die Volumprocente (sog. Grade) nach *Tralles* oder die Gewichtsprocente nach *Richter* angegeben sind. Da sich das Volumen dieser alkoholhaltigen Flüssigkeiten mit der Temperatur sehr ändert, so muss die Messung entweder bei einer

bestimmten Temperatur (15° C.) geschehen, oder eine entsprechende Correktion vorgenommen werden, welche mit Hülfe besonderer Tabellen ausgeführt wird.

Der Alkohol löst viele Körper, welche in Wasser unlöslich sind; Jod, Brom, etwas Schwefel, Fette, Harze, einige Salze, Farbstoffe; auch werden viele Gase von Alkohol reichlicher als von Wasser absorbirt.

In verdünntem Zustande und kleiner Menge genossen, wirkt der Alkohol erregend, er ist der wirksame Bestandtheil des Weins, Bieres und der verschiedenen Liqueure; in grösserer Menge und besonders im concentrirten Zustande wirkt er giftig und kann selbst den Tod herbeiführen.

Die Anwendung des Alkohols ist eine sehr mannichfache: Auflösungen von Harzen dienen alz Firniss oder als Lacke, die wohlriechenden Wässer, Eau de Cologne u. s. w. sind Auflösungen ätherischer Oele in Alkohol, in der Pharmacie benutzt man denselben zur Bereitung der Tinkturen, d. h. Auszügen wirksamer Arzneistoffe aus Pflanzen, in der Färberei dient Alkohol zur Auflösung vieler Farbstoffe, bedeutende Mengen Alkohol werden in den sog. geistigen Getränken genossen, endlich dient er zur Darstellung einer grossen Anzahl anderer chemischer Verbindungen.

Der Alkohol wird unter dem Einfluss gewisser Körper (Fermente, Platinmohr) durch Sauerstoff in Aldehyd und Essigsäure verwandelt (vergl. S. 167). Durch oxydirende Agentien, chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure wird der Alkohol in Aldehyd und andere Verbindungen verwandelt. Chlor wirkt energisch auf Alkohol ein, es entstehen eine Anzahl Oxydations- und Substitutionsprodukte.

Einigen Salzen gegenüber verhält sich der Alkohol wie Wasser, er verbindet sich mit denselben und vertritt das Krystallwasser; so erhält man aus einer Auflösung von Chlorcalcium in erwärmtem Alkohol Krystalle, welche die Zusammensetzung $CaCl_2 + 4C_2H_6O$ besitzen. Wirft man Kalium in absoluten Alkohol, so tritt Wasserstoffentwicklung ein und das Kalium löst sich. Aus der Auflösung scheiden sich farblose Krystalle von *Kaliumäthylat* aus, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$ ausgedrückt werden kann.

Aethylschwefelsäure $C_2H_5,H,SO_4 = \left.\begin{matrix}SO_2\\C_2H_5,H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Verbindung wird auch *Aetherschwefelsäure* oder Weinschwefelsäure genannt. Säuren gegenüber verhält sich der Alkohol wie eine Base, ähnlich wie Kalihydrat. Wie dieses, mit Schwefelsäure zusammengebracht, zwei Salze bildet, saures und neutrales schwefelsaures Kali, in welchen man sich den Wasserstoff der Schwefelsäure H_2SO_4 zur Hälfte oder ganz durch Kalium ersetzt denkt, so kennt man auch zwei Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Alkohol. Es können in der Schwefelsäure 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch das Radikal Aethyl ersetzt werden. Eine Verbindung, in welcher nur 1 Atom H durch C_2H_5 ersetzt ist, ist die oben genannte, welche dargestellt wird durch Vermischen gleicher Volumina Schwefelsäure und

Alkohol und längeres Stehenlassen dieser Mischung an einem warmen Orte. Die Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, und die vom schwefelsauren Bleioxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft. Aus derselben krystallisirt beim Erkalten das in Wasser sehr leicht lösliche Bleisalz der Aethylschwefelsäure. Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch dessen Lösung, so scheidet sich Schwefelblei aus und durch Verdunsten im leeren Raum erhält man die freie Säure als syrupartige Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt und reagirt und sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt. Sie ist als eine einbasische Säure zu betrachten und bildet mit Kalk, Baryt und Bleioxyd in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare Salze.

Aethyläther. *Aether. Schwefeläther* $C_4H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Der Alkohol verwandelt sich unter dem Einfluss verschiedener Stoffe in Aether. Dieses geschieht vorzugsweise beim Erwärmen des Alkohols mit mässig verdünnter Schwefelsäure. Am besten stellt man Aether dar, indem man in einem geräumigen Glaskolben A Fig. 24 ein Gemisch aus 100 Thl. Schwefel-

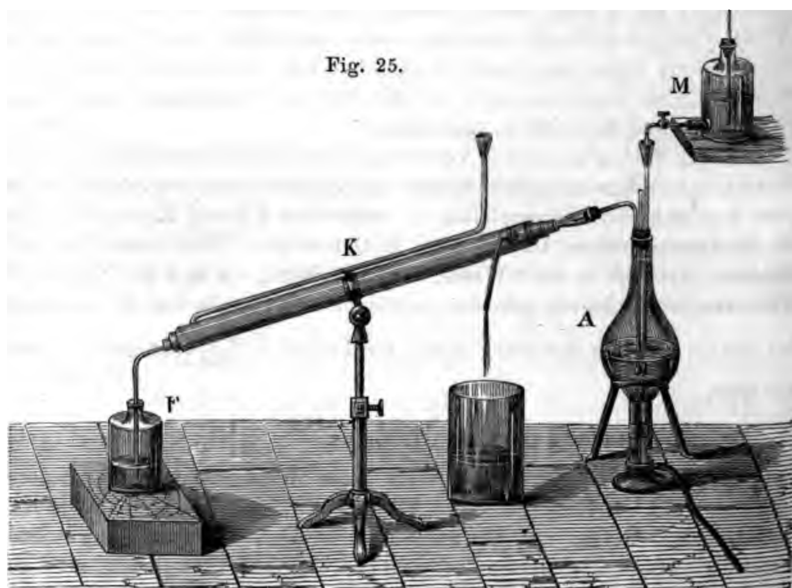


Fig. 25.

säure, 20 Thl. Wasser und 50 Thl. absolutem Alkohol erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen; durch die eine Durchbohrung steckt ein Thermometer, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht, durch die andere ein Trichterrohr, welches bis auf den Boden reicht und durch die dritte ein knieförmig gebogenes Glasrohr zur Ableitung der

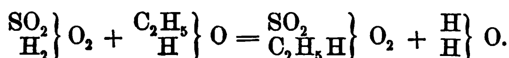
Aetherdämpfe. Dieses letzte Rohr ist mit dem Liebig'schen Kühler K verbunden. Ist die Temperatur der Flüssigkeit auf 140° gestiegen, so lässt man durch das Trichterrohr aus der Mariotte'schen Flasche M beständig Alkohol in kleiner Menge zufliessen. Die Temperatur darf nicht unter 140° sinken und über 145° steigen, durch langsameres oder rascheres Zufliessen von Alkohol lässt sich die Temperatur in obigen Grenzen halten. Es destillirt hierbei fortwährend Aether und Wasser über, welche beide Flüssigkeiten sich getrennt in der Flasche F übereinander lagern.

Die Bildung des Aethers aus Alkohol ist einer der interessantesten chemischen Processe und für die Entwickelung der Chemie von grosser Wichtigkeit gewesen. Man stellte sich früher diesen Process so vor, dass man annahm, die Schwefelsäure entziehe als hygroskopische Substanz dem Alkohol die Elemente das Wassers um sich selbst damit zu verbinden,



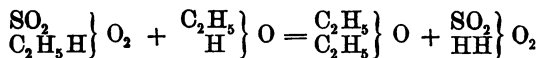
$$2\ C_2H_6O + H_2SO_4 = (H_2O + H_2SO_4) + C_4H_{10}O.$$

Als man später beobachtete, dass zugleich mit dem Aether Wasser und zwar in äquivalenter Menge überdestillirte, konnte man die Wirkung der Schwefelsäure in dieser Weise nicht erklären, da eine Verbindung doch nicht unter Verhältnissen entsteht, unter welchen sie nicht bestehen kann. Man nahm deshalb an, dass die Schwefelsäure nur durch ihre Gegenwart als sog. *Contaktsubstanz* wirke: ein Wort statt einer Erklärung. Nach sehr vielfältigen und umfassenden Untersuchungen über diesen Gegenstand ist man jetzt zu folgender Erklärung des Aetherbildungsprocesses gelangt: Beim Zusammentreffen von Alkohol und Schwefelsäure, namentlich in der Wärme, entsteht Aethylschwefelsäure und Wasser:



$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO_2 \\ C_2H_5H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Kommt aber Aethylschwefelsäure bei 140° mit Alkohol, der ja beständig zufliesst, in Berührung, so zersetzt sie sich mit diesem in Aether und Schwefelsäure:



$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ C_2H_5H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ HH \end{matrix}\right\} O_2$$

Die frei gewordene Schwefelsäure wirkt wieder in obiger Weise auf Alkokol und der Process geht continuirlich weiter.

Der so erhaltene Aether wird durch einen Heber von dem Wasser abgenommen und da derselbe Alkohol enthält, mit frischem Wasser geschüttelt, welches den Alkohol aufnimmt. Dann wird er mit frisch gebranntem Kalk in Berührung gebracht, welcher das im Aether gelöste Wasser zurückhält und nochmals destillirt (rektificirt).

Der Aether ist eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Er besitzt das V. G. 0·74 und brennt mit leuchtender Flamme. In Wasser ist er nur wenig löslich, 9 Thl. Wasser nehmen 1 Thl. Aether und 36 Thl. Aether 1 Thl. Wasser auf. Mit Alkohol lässt er sich in jedem Verhältniss mischen. Ein

Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thl. Weingeist ist unter dem Namen *Hoffmannstropfen* bekannt. Bei 35° siedet der Aether, verdunstet deshalb auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und zwar unter beträchtlicher Abkühlung. Das V. G. des Aetherdampfes ist 2·565.

Der Aether löst Schwefel ($^1/_{100}$), Phosphor ($^2/_{100}$), ferner in grösserer Menge Jod, Brom, einige Chlorverbindungen, Fette, Oele, Harze und andere Stoffe. Wird Aetherdampf in grösserer Menge eingeathmet, so bewirkt er Trunkenheit und Empfindungslosigkeit. Man wendete ihn deshalb früher, wie jetzt das Chloroform, bei chirurgischen Operationen an.

Aether oxydirt sich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, deshalb wird er nach einiger Zeit sauer, indem sich Essigsäure und andere Säuren bilden. Chlor wirkt stark auf denselben ein, leitet man Chlor durch Aether, so tritt eine Feuererscheinung ein.

Man drückte früher die Zusammensetzung des Aethers durch die Formel C_4H_5O aus, in welcher das Vbg. des C=6, des O=8 angenommen war. Aus dieser Formel berechnet sich das Vbg. des Aethers zu 4.6+5.1+8=37. Aus der S. 150 besprochenen Beziehung zwischen Dampfdichte und Vbg. der Körper folgt, da die Dampfdichte des Aethers zu 2·565 gefunden und $\frac{a}{2{,}565}=28{\cdot}9$, dass a = 74·0 ist. Durch Verdoppelung obiger Formel tragen wir dieser Beziehung Rechnung. Aber ausserdem sprechen noch andere chemische Gründe für die verdoppelte Formel $C_8H_{10}O_2$, Gründe, welche wesentlich zur Stüze der neuerdings in der Chemie herrschenden Ansichten gedient haben. Nehmen wir für die folgende Betrachtung, wie es früher allgemein üblich war, C=6, H=1, O=8 und S=16 an. Die obige Darstellungsweise des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure drückte man früher aus durch die Formel:



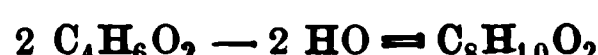
$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} + SO_3 = \underset{\text{Wasser}}{HO} + SO_3 + \underset{\text{Aether}}{C_4H_5O},$$

oder



$$C_4H_6O_2 - HO = C_4H_5O,$$

dass aber die verdoppelte Formel



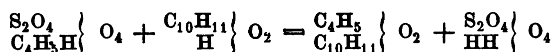
$$2\ C_4H_6O_2 - 2\ HO = C_8H_{10}O_2$$

den chemischen Vorgang besser ausdrückt, geht aus der Bildung der sog. *Doppeläther* hervor. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol entsteht zunächst Aethylschwefelsäure, und durch Einwirkung dieser auf Alkohol Aether, so dass also die Wirkung der Schwefelsäure nicht in einer einfachen Wasserentziehung besteht. Bringt man Aethylschwefelsäure mit einem andern Alkohol, z. B. mit Amylalkohol, unter ähnlichen Verhältnissen zusammen, so erhält man einen Aether, dessen Zusammensetzung durch die Formel C_7H_8O oder $C_{14}H_{16}O_2$ ausgedrückt werden kann, dessen Entstehung sich aber nur nach der Gleichung erklärt;



$$C_4H_5OSO_3 + C_{10}H_{12}O_2 = C_{14}H_{16}O_2 = (C_4H_5O,C_{10}H_{11}O) + HOSO_3.$$

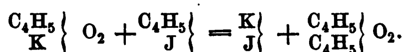
Die hierbei überdestillirende Flüssigkeit ist aber nicht, wie es scheinen könnte, ein Gemisch aus Aethyläther C_4H_5O und Amyläther $C_{10}H_{11}O$, sondern sie ist eine chemische Verbindung, ein sog. Doppeläther, dessen Constitution und Bildung viel deutlicher durch die typische Schreibweise der Gleichung hervortritt:



$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ C_4H_5H \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ HH \end{matrix}\right\} O_4$$

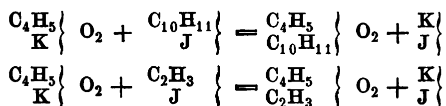
Dass diese Flüssigkeit kein Gemisch zweier einfacher Aether, sondern eine chemische Verbindung ist, dafür spricht die Constanz des Siedepunktes. Durch Destillation dieser Flüssigkeit lässt sich der sehr flüchtige Aethyläther nicht trennen, wie es bei einem Gemisch beider Aether der Fall ist. Ist aber die Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$ für diese Flüssigkeit die richtigere, so müssen wir auch für den Aethyläther eine entsprechende Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ wählen.

Eine ähnliche Betrachtung lässt sich an andere Methoden der Darstellung des Aethers knüpfen. Erhitzt man in einer beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre Kaliumäthylat mit Jodäthyl, so entsteht Aether:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Bringt man unter denselben Verhältnissen Kaliumäthylat mit Jodamyl oder Jodmethyl zusammen, so entsteht ein Doppeläther:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\}$$

Bei Verbindungen, welche einer homologen Reihe angehören, zeigt sich stets, dass mit der Zunahme des Kohlenstoffgehalts der Siedepunkt steigt. Folgende Tabellen enthalten die Siedepunkte und Formeln einiger einfacher und Doppeläther:

Methyläther	$C_2H_3O - 21^0$	Methyläther	$C_4H_6O_2 - 21^0$
Methyläthyläther	$C_6H_8O_2 + 11^0$	Methyläthyläther	$C_6H_8O_2 + 11^0$
Aethyläther	$C_4H_5O + 35^0$	Aethyläther	$C_8H_{10}O_2 + 35^0$
Aethylamyläther	$C_{14}H_{16}O_2 + 112^0$	Aethylamyläther	$C_{14}H_{16}O_2 + 112^0$
Amyläther	$C_{10}H_{11}O + 176^0$	Amyläther	$C_{20}H_{22}O_2 + 176^0$

Die Tabelle links enthält für die einfachen Aether die früher angenommenen Formeln. Einer Steigerung des Siedepunktes entspricht eine Zunahme des Kohlenstoffs nur dann, wenn, wie in der Tabelle rechts, die Formeln der einfachen Aether verdoppelt werden. In dieser Tabelle enthalten auch alle Aether 16 Gwth. Sauerstoff, d. h. die kleinste Menge, welche wir als in chemischen Verbindungen vorkommend angenommen haben, weshalb wir jetzt diese Menge Sauerstoff als das Verbindungsgewicht desselben ansehen und durch das Zeichen O ausdrücken.

In allen chemischen Formeln, in welchen wir die Zusammensetzung einer Verbindung so schreiben, dass dadurch der Beziehung zwischen Verbindungsgewicht und Dampfdichte Rechnung getragen wird, finden sich niemals 8, sondern stets 16 Gwth. Sauerstoff und nie 6, sondern stets 12 Gwth. Kohlenstoff als die kleinste Menge der betreffenden Elemente. Wenn wir aber das kleinste

in einer chemischen Verbindung vorkommende Gewicht eines Elementes als das Gewicht eines Atoms betrachten, so wird das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16, das des Kohlenstoffs = 12 sein müssen.

Zusammengesetzte Aether.

Unter einem zusammengesetzten Aether versteht man eine Verbindung, die dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ angehört und in welcher ein H durch ein Säureradikal, das andere H durch Alkoholradikal vertreten ist. Solche Verbindungen sind meist durch einen angenehmen Geruch ausgezeichnet und haben in neuester Zeit in der Parfümerie Eingang gefunden.

Salpetersäure-Aethyläther, *Aethylnitrat* $\left.\begin{matrix}NO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung wird durch Destillation von 120 Grm. conc. Salpetersäure mit ebenso viel Alkohol unter Zusatz von 2 Grm. Harnstoff erhalten. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt, die untere Schicht von der oberen, wässerigen getrennt und mit Chlorcalcium entwässert. Der Salpetersäureäther ist eine farblose Flüssigkeit vom V. G. 1,13, die bei 86^0 siedet und einen angenehmen Geruch besitzt. In Wasser ist er unlöslich, er verbrennt mit weisser Flamme.

Schwefelsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}SO_2\\2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$ entsteht durch Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in reinen Aether, der in einer Kältemischung abgekühlt ist. Die syrupdicke Flüssigkeit wird mit Aether und Wasser geschüttelt, die Auflösung in Aether hinterlässt beim Verdunsten des Aethers die Verbindung als ölige Flüssigkeit. Dieselbe besitzt einen pfeffermünzartigen Geruch und das V. G. 1·12. Durch Destillation sowie durch Wasser wird die Verbindung zersetzt.

Andere Säuren wie Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure u. s. w. bilden ähnliche Verbindungen.

Ameisensäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Derselbe wird durch Destillation von 7 Thl. ameisensaurem Natron mit 6 Thl. Alkohol und 10 Thl. Schwefelsäure erhalten. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und wird in der Rumfabrikation verwandt.

Essigsäure-Aethyläther, *Essigäther* $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Man destillirt 10 Thl. essigsaures Natron mit 6 Thl. Alkohol und 15 Thl. Schwefelsäure, schüttelt das Destillat mit Wasser, um den Alkohol zu entfernen, behandelt mit Chlorcalcium und destillirt aus dem Wasserbade. Der Essigäther bildet eine klare Flüssigkeit, die bei 74^0 siedet, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löst. Er besitzt das V. G. 0·90 und einen angenehmen, erfrischenden Geruch. In kleiner Menge bildet sich die Verbindung, wenn Alkohol und

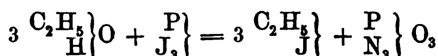
Essigsäure in Berührung sind, wie es bei der Darstellung des Essigs der Fall ist. Der Essig erhält dadurch einen angenehmen Geruch und Geschmack.

Buttersäure- und *Valeriansäure-Aethyläther* sind Verbindungen, welche wie die vorigen dargestellt werden und sich durch einen angenehmen, aromatischen Geruch auszeichnen. *Oenanthsäure-* und *Pelargonsäure-Aether* besitzen einen Weingeruch und werden zur Herstellung des Aromas künstlicher Weine angewandt.

Oxalsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Verbindung erhält man, wenn man Oxalsäure mit wasserfreiem Alkohol übergossen längere Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, oder man destillirt 1 Thl. saures oxalsaures Kali mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thl. Schwefelsäure. Der Oxalsäure-Aether ist eine ölige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, welche bei 185° siedet und mit Wasser sich bald zersetzt.

Aethylchlorür, *Chloräthyl* $C_2H_5Cl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$. Dasselbe ist eine durchdringend riechende Flüssigkeit, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löst. Ihr V. G. ist 0·87 und ihr Siedepunkt + 11° C. Ihr Dampf brennt mit grünlicher Flamme. Das Chloräthyl wird dargestellt durch Destillation von 2 Thl. Kochsalz mit 1 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Alkohol; das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist.

Aethyljodür, *Jodäthyl* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}$. Man stellt diese Verbindung dar, indem man zu einer Auflösung von Jod in absolutem Alkohol trocknen Phosphor in kleinen Stücken setzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann fügt man von neuem Jod und Phosphor zu. Dadurch entsteht zuerst PJ_3, welcher sich dann mit dem Alkohol in Jodäthyl und phosphorige Säure umsetzt:



$$3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}P\\J_3\end{matrix}\right\} = 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Die Flüssigkeit wird mit Wasser geschüttelt, welches die phosphorige Säure aufnimmt, und dann durch Destillation über Chlorcalcium gereinigt.

Das Jodäthyl ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Sie besitzt das V. G. 1·94, siedet bei 72°, ist in Wasser unlöslich, lässt sich aber mit Alkohol in jedem Verhältniss mischen. Das Jodäthyl wird namentlich zur Darstellung der Aethylamine, d. h. äthylhaltiger organischer Basen benutzt.

Merkaptan $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$. Wenn man eine concentrirte Kalilösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und mit einer Auflösung von äthyl-schwefelsaurem Kali destillirt, so geht Merkaptan als farblose Flüssigkeit über, welche

das V. G. 0·83, einen knoblauchartigen Geruch besitzt, bei 36° siedet und in sehr niedriger Temperatur erstarrt. Man kann denselben als Alkohol betrachten, in welchem der Sauerstoff durch den ihm gleichwerthigen Schwefel ersetzt ist. Die Verbindung bildet mit Quecksilberoxyd silberglänzende, in Alkohol lösliche Krystallschuppen.

Aethyl $C_4H_{10} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$. Das Radikal aller aus dem Alkohol hergeleiteten Verbindungen lässt sich isoliren, wenn man Jodäthyl mit Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 150° erhitzt, oder besser, wenn man Jodäthyl mit Quecksilber in einer zugeschmolzenen Röhre dem Sonnenlicht aussetzt. Hierbei entsteht Jodquecksilber und Aethyl, welches sich in der Röhre zu einer Flüssigkeit verdichtet. Das Aethyl ist ein farbloses Gas, welches bei + 3° unter einem Druck von 2½ Atmosphären flüssig wird. Es riecht ätherartig, wird von Alkohol absorbirt und geht mit andern Substanzen direkt keine Verbindungen ein.

Beim Erhitzen des Jodäthyl mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren entsteht neben Aethyl und andern Produkten auch noch *Zinkäthyl* $\left.\begin{matrix}2\ C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 11° siedet und das V. G. 1·18 hat. An der Luft entzündet sich dieselbe und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme unter Bildung von Zinkoxyd. Das Radikal Aethyl ist auch in Verbindung mit andern Metallen, wie Quecksilber, Arsen, Antimon, Kalium u. s. w. bekannt.

Aethylen, *Oelbildendes Gas* C_2H_4. Die Darstellung und Eigenschaften dieses Gases sind schon S. 48 besprochen.

Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$. Leitet man ölbildendes Gas und Chlor im Verhältniss gleicher Volumina in eine dem Sonnenlicht ausgesetzte Flasche, so vereinigen sich beide zu einer ölartigen Flüssigkeit, die unter dem Namen der *holländischen Flüssigkeit* bekannt ist. Sie besitzt einen angenehmen Geruch, das V. G. 1·28 und siedet bei 85°. Lässt man unter Einwirkung von Sonnenlicht Chlorgas auf die Flüssigkeit wirken, so wird ein Atom Wasserstoff nach dem andern durch Cl ersetzt und man erhält schliesslich *Chlorkohlenstoff* $C_2Cl_4Cl_2 = C_2Cl_6$. Auch mit Jod und Brom sind ähnliche Verbindungen des Aethylens bekannt.



Methylalkohol $CH_4O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$.

Derselbe ist unter dem Namen *Holzgeist* bekannt, da er sich in der bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltenen wässrigen Flüssigkeit neben andern Produkten findet. Um den Holzgeist aus derselben zu gewinnen, wird die Flüssigkeit mit Kalk neutralisirt und ungefähr $\frac{1}{10}$ abdestillirt. Dieses Destillat, welches als roher Holzgeist in den Handel kommt, wird mit Chlorcalcium im Wasserbade eingedampft, wobei alle andern Verunreinigungen entweichen und der Methylalkohol mit Chlorcalcium verbunden

zurückbleibt. Der Rückstand wird mit Wasser destillirt und der so gewonnene wasserhaltige Alkohol über gebranntem Kalk rektificirt.

Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom V. G. 0·814, welche einen angenehmen Geruch besitzt. Er siedet bei 60°, brennt mit nicht leuchtender Flamme und ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Fette und flüchtige Oele, sowie viele Harze sind in Holzgeist löslich.

In seinen chemischen Eigenschaften ist der Methylalkohol dem Aethylalkohol ähnlich. Mit Chlorcalcium bildet er eine Verbindung $CaCl_2 + 4CH_4O$, welche sich selbst bei 100° nicht zersetzt. Kalium und Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwicklung und bilden krystallisirbare Verbindungen: *Kalium-* und *Natriummethylat* KCH_3O und $NaCH_3O$. Durch Sauerstoff wird er bei Gegenwart von Platinschwarz zu *Ameisensäure* oxydirt, ebenso wirkt Braunstein und Schwefelsäure. Der Aldehyd der Ameisensäure ist nicht bekannt.

Methyläther $(CH_3)_2O$. Beim Zusammenbringen von Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure entsteht zuerst (wie beim Aethylalkohol) *Methylschwefelsäure* CH_3HSO_4, dann beim Erwärmen Methyläther. Derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gasförmiger Körper, der in einer Kältemischung sich zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Das Gas hat das V. G. 1·617, wird von Wasser (37 Vol.), von Alkohol, Aether und Schwefelsäure stark absorbirt.

Die zusammengesetzten Aether werden in derselben Weise wie die entsprechenden Aethylverbindungen dargestellt.

Essigsäure-Methyläther $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ wird durch Destillation von essigsaurem Natron mit Holzgeist und Schwefelsäure erhalten. Er findet sich im rohen Holzgeist und ist eine farblose Flüssigkeit vom V. G. 0·908, welche bei 56° siedet und einen angenehm aromatischen Geruch besitzt.

Chlor-, Brom- und **Jodmethyl** werden wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt. Das Chlormethyl ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig.

Der zum Methylalkohol gehörige Kohlenwasserstoff, das *Methylen*, ist nicht bekannt.

Das **Methyl** $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$ wird wie das Aethyl dargestellt durch Erhitzen von Jodmethyl mit Zink in zugeschmolzener Glasröhre auf 150°. Es ist ein geruchloses Gas, welches das V. G. 1·03 hat und sich wie freies Wasserstoffgas verhält.

Das **Methylwasserstoffgas** $CH_4 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$ ist schon früher, S. 48, unter dem Namen *Sumpfgas* besprochen.

Mischt man das Gas mit dem gleichen Volumen feuchten Chlors, so bildet sich im zerstreuten Tageslicht Chlormethyl und Salzsäure:



$$CH_4 + 2\,Cl = CH_3Cl + HCl.$$

Vermischt man das Gas zur Mässigung der Reaktion mit Kohlensäure und mit überschüssigem Chlor, so entsteht im Sonnenlicht entweder Chloroform oder Chlorkohlenstoff und Salzsäure:



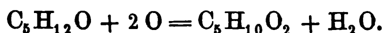
$$CH_4 + 6\,Cl = CHCl_3 + 3\,HCl \text{ oder}$$
$$CH_4 + 8\,Cl = CCl_4 + 4\,HCl.$$

Chloroform $CHCl_3$ wird dargestellt durch Destillation von 1 Thl. Alkohol mit 30 Thl. Wasser und 8 Thl. (28procentigem) Chlorkalk. Das Destillat wird mit Wasser, dem etwas Sodalösung zugesetzt ist, geschüttelt und über concentrirter Schwefelsäure destillirt. Am reinsten erhält man es durch Zersetzen von Chloralhydrat durch Aetzkali vergl. S. 171. Das Chloroform ist eine ölartige Flüssigkeit, hat einen angenehmen, süsslichen Geruch und Geschmack. V. G. = 1·49. Es löst sich sehr wenig in Wasser, in Alkohol und Aether in reichlicher Menge. Es siedet bei 61°. Durch längeres Einathmen seiner Dämpfe wird man bewusst- und empfindungslos, weshalb Chloroform bei schmerzhaften chirurgischen Operationen angewandt wird.

Die bei der Destillation des Alkohols zuletzt übergehende Flüssigkeit, welche unter dem Namen *Fuselöl* bekannt ist, ist ein Gemenge von Wasser, Aethylalkohol und anderen Alkoholen mit höherem Verbindungsgewicht und Siedepunkt. Unter diesen findet sich der *Propylalkohol* C_3H_8O, der *Butylalkohol* $C_4H_{10}O$ und vorzugsweise der

Amylalkohol $C_5H_{12}O$. Zur Darstellung desselben schüttelt man grössere Mengen Fuselöl mit Kochsalzlösung, in welcher sich Aethylalkohol und Wasser, aber nicht der Amylalkohol löst. Die oben schwimmende Flüssigkeit wird abgenommen und aus einer tubulirten Retorte, in welche ein Thermometer taucht, destillirt. Das bei 130 bis 135° Uebergehende wird für sich aufgefangen und einer abermaligen Destillation unterworfen, wobei man die bei 132° übergehende Flüssigkeit besonders auffängt, sie ist reiner Amylalkohol.

Derselbe ist eine wasserhelle, klare Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und dem V. G. 0·825. Er siedet bei 132° und erstarrt bei — 23° krystallinisch. Auf Papier bringt er bald wieder verschwindende Fettflecke hervor. In Wasser ist er schwer, in Alkohol leicht löslich. Eine sehr verdünnte Auflösung in Wasser oder Alkohol besitzt den widrigen Geruch des Fuselöls. Der Amylalkohol oxydirt sich beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu Valeriansäure:



$$C_5H_{12}O + 2\,O = C_5H_{10}O_2 + H_2O.$$

Der Amylalkohol dient zur Darstellung sehr angenehm riechender Fruchtäther, er bildet analoge Verbindungen wie der Aethylalkohol.

Durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter beträchtlicher Erwärmung *Amyläther-Schwefelsäure* $C_5H_{11}HSO_4$, welche mit Kalk, Baryt und Bleioxyd lösliche Salze bildet.

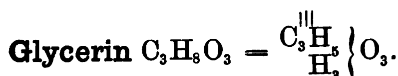
Durch Erhitzen eines Gemisches von Schwefelsäure und Amylalkohol entsteht neben Amylen C_5H_{10} *Amyläther* $C_{10}H_{22}O$, eine bei 180° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch.

Essigsäure-Amyläther $C_5H_{11}C_2H_3O_2$ entsteht durch Destillation von essigsaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure. Er bildet eine klare Flüssigkeit vom V. G. 0·857, welche bei 133° siedet, mit Wasser nicht, aber mit Alkohol mischbar ist. Die Lösung in Alkohol besitzt einen sehr angenehmen Geruch ähnlich wie Bergamottbirnen und wird unter dem Namen *Birnäther* in der Parfümerie verwandt.

Valeriansäure-Amyläther $C_5H_{11}C_5H_9O_2$ wird durch Destillation von chromsaurem Kali, Fuselöl und Schwefelsäure erhalten und ist unter dem Namen *Apfeläther* bekannt.

Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$. Dieser Alkohol, auch *Aethal* genannt, ist ein fester Körper, der bei 48° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt destillirt. In Wasser ist er unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol. Man stellt denselben dar aus *Wallrath* (Spermaceti), einem festen Fett, welches sich aus dem in den Stirnhöhlen gewisser Delphinus-Arten vorfindenden Oel ausscheidet. Der Wallrath dient zur Herstellung von Kerzen und ist *Palmitinsäure-Cetyläther.* Wallrath wird mit einer Auflösung von Aetzkali in Alkohol erwärmt, bis sich alles klar gelöst hat. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich Cetylalkohol aus, während palmitinsaures Kali gelöst bleibt.

Die beiden letzten Glieder dieser homologen Alkoholreihe, der *Cerotyl-* und *Melissyl-Alkohol* $C_{27}H_{56}O$ und $C_{30}H_{62}O$, sind in Verbindung mit fetten Säuren in einigen Wachsarten enthalten, der letztgenannte Alkohol bildet einen Bestandtheil des Bienenwachses.



Glycerin $C_3H_8O_3 = \left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{C_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$.

Das Glycerin findet sich in Verbindung mit fetten Säuren oder Oelsäure in allen Fetten. Es bildet in diesen gleichsam die Base und wurde in denselben 1779 durch *Scheele* bei Bereitung des Bleipflasters entdeckt. Man stellt es am leichtesten dar durch Erwärmen von Olivenöl mit Bleioxyd und etwas Wasser. Die Fettsäuren bilden mit dem Bleioxyd eine unlösliche Verbindung, die dabei erhaltene Flüssigkeit ist Glycerin mit Wasser. Durch Schwefelwasserstoff wird das aufgelöste Bleioxyd entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. In grosser Menge gewinnt man das Glycerin

bei der Fabrikation der Stearinkerzen als Nebenprodukt. Die Fette werde ein einem Dampfkessel unter Hochdruck mit wenig Kalk verseift, die fette Säuren trennen sich von der glycerinhaltigen Flüssigkeit und diese wir durch Eindampfen concentrirt. Um reines Glycerin daraus zu erhalten, wir die im Vacuumapparat eingedampfte Flüssigkeit mit überhitztem Wasse dampf destillirt und das Destillat durch Eindampfen vom Wasser befrei wobei das Glycerin als syrupdicke Flüssigkeit zurückbleibt.

Das Glycerin ist eine farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit vo V. G. 1·27, welche einen angenehm süssen Geschmack besitzt, weshalb früher *Oelsüss* genannt wurde. Es zieht Wasser aus der Luft an, löst sic in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss, aber nicht in Aether. Vie Substanzen werden von Glycerin gelöst: Alkalien und alkalische Erde Bleioxyd, Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd, Chlornatrium. Im luf leeren Raume oder in überhitztem Wasserdampf lässt sich dasselbe bei 20 ohne Zersetzung destilliren. Bei Luftzutritt erhitzt, zersetzt es sich Kohlensäure und andere Gase, welche einen sehr unangenehmen Geruch b sitzen.

Das Glycerin wird zum Versüssen der Getränke, zur Fabrikation küns licher Weine, zu Toiletteseifen und Haarölen, mit Wasser vermischt zu Füllen der Gasuhren, zu medicinischen Zwecken und zur Darstellung a derer chemischer Verbindungen angewandt. Thon mit Glycerin angerühr bleibt plastisch. Thier-Blase mit Glycerin benetzt, trocknet nicht.

Man nimmt im Glycerin ein 3werthiges Radikal Glyceryl C_3H_5 an; da Glycerin verhält sich in chemischer Beziehung wie ein Alkohol, es kann al *dreisäuriger Alkohol* betrachtet werden.

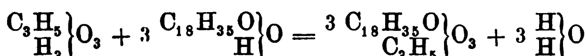
Wenn man Glycerin mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit in Be rührung lässt, so oxydirt es sich zu *Glycerinsäure* $C_3H_6O_4$. Setzt man z einer kalten Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Salpetersäur nach und nach kleine Mengen Glycerin und vermischt die Flüssigkeit nach her mit Wasser, so scheidet sich ein ölförmiger Körper aus, *Nitroglyceri* $C_3H_5(NO_2)_3O_3$, welcher sich durch einen Hammerschlag oder durch Erhitze mit heftiger Explosion zersetzt und neuerdings zum Sprengen von Felse u. s. w. als sog. Sprengöl statt des Schiesspulvers angewendet wird. In Be rührung mit Hefe verwandelt sich das mit vielem Wasser verdünnte Glyceri in Propionsäure:



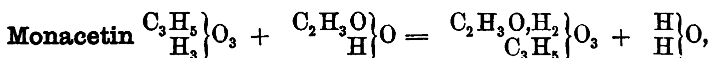
$$C_3H_8O_3 = C_3H_6O_2 + H_2O.$$

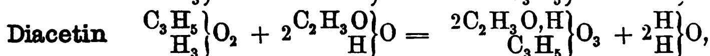
Mit einbasischen Säuren bildet das Glycerin neutrale Verbindungen, vo denen die mit den fetten Säuren, besonders mit Stearinsäure, den festen Be standtheil der Fette bildet. Im Rindertalg z. B. ist eine Verbindung von Glycerin mit Stearinsäure enthalten, welche die Zusammensetzung $C_{57}H_{110}O_6 = \left.\begin{matrix}3C_{18}H_{35}O\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3$ hat und *Tristearin* genannt wird. Das Glyceri verhält sich Säuren gegenüber wie Aetzkali, auch dieses verbindet sich mit

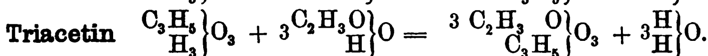
jenen unter Austritt von Wasser. Durch Erhitzen von Stearinsäure mit Glycerin lässt sich die Verbindung künstlich darstellen:



Durch Erhitzen von Essigsäure mit Glycerin erhält man, je nach der Menge der angewandten Säure, 3 verschiedene Verbindungen, welche man *Acetin* nennt, und zwar:







Wenn man in einer Retorte gleiche Theile Jodphosphor und Glycerin vorsichtig erwärmt, so tritt bald eine heftige Einwirkung ein, es destillirt unter anderm eine Flüssigkeit über, welche

Jodallyl C_3H_5J genannt wird. Dasselbe ist der Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Verbindungen, von denen eine in den Allium-Arten enthalten ist, weshalb man das Radikal C_3H_5 (isomer mit Glyceryl) *Allyl* genannt hat. Das Jodallyl ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit. Sie hat das V. G. 1·8, siedet bei 101°, löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser. Die interessantesten Verbindungen des Radikals Allyl, von welchem der Alkohol und der Aether bekannt ist, sind die Schwefel- und Rhodanverbindung.

Schwefelallyl $(C_3H_5)_2S$. Diese Verbindung findet sich besonders im Knoblauch (Allium sativum) und wird aus demselben durch Destilliren mit Wasser als eine farblose, auf Wasser schwimmende, ölartige Flüssigkeit erhalten (Knoblauchöl), welche einen höchst widerlichen Geruch besitzt. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Diese Verbindung lässt sich künstlich darstellen, indem man Jodallyl in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium giesst.

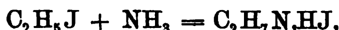
Rhodanallyl, *Sulfocyanallyl* $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$. Man erhält diese Verbindung, die den Namen ätherisches *Senföl* führt, durch eine Art Gährung aus schwarzem Senfsamen. Dieser wird fein gestossen und mit Wasser übergossen, hierbei bildet sich nach einiger Zeit aus einem im Senfsamen enthaltenen Stoff, den man *Myronsäure* genannt hat, unter dem Einflusse eines eigenthümlichen, im Senf enthaltenen Fermentes (Myrosin), das Senföl, welches der wirksame Bestandtheil des Senfs oder Mostrichs ist. Durch Destillation mit Wasser erhält man das Senföl, als gelbe, ölige Flüssigkeit vom V. G. 1·01, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol löst. Es besitzt

einen äusserst scharfen Geruch und reizt die Augen zu Thränen. Auch künstlich lässt sich das Senföl darstellen, wenn man Jodallyl mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium destillirt und das Destillat mit Wasser versetzt, wobei sich das im Alkohol gelöste Senföl ausscheidet. Aehnliche Verbindungen wie aus Senfsamen entstehen aus Löffelkraut, Meerrettig und anderen Pflanzen bei ähnlicher Behandlung.

IV. Alkaloide.

Alkaloide sind stickstoffhaltige Verbindungen, welche sich Säuren gegenüber wie Basen verhalten, d. h. sich mit denselben zu Salzen verbinden. Sie sind stickstoffhaltige Basen im Gegensatze zu den Alkoholen, welche man als stickstofffreie Basen betrachten kann. Viele Alkaloide finden sich im thierischen und besonders pflanzlichen Körper fertig gebildet, andere lassen sich künstlich darstellen. Die in den Pflanzen vorkommenden Alkaloide sind zum Theil sehr heftige Gifte und werden in kleiner Dosis als wirksame Arzneimittel angewandt. Die natürlich vorkommenden, besonders aber die künstlich darstellbaren Alkaloide stehen mit dem Ammoniak in inniger Beziehung und stimmen in vielen Eigenschaften mit demselben überein. Alle reagiren alkalisch, vereinigen sich mit Säuren zu Salzen, viele sind flüchtig und ein grosser Theil derselben lässt sich mit Hülfe von Ammoniak darstellen. Diese letzteren, die künstlich darstellbaren, sind die am besten bekannten, und man betrachtet sie als substituirte Ammoniake. Zu den künstlich darstellbaren Alkaloiden gelangt man vorzugsweise auf 2 Wegen:

1. Durch direkte Substitution eines Theils oder sämmtlichen Wasserstoffs im Ammoniak durch Alkoholradikale; so bildet z. B. Jodäthyl C_2H_5J mit Ammoniak erwärmt jodwasserstoffsaures Aethylamin:



$$C_2H_5J + NH_3 = C_2H_7N,HJ,$$

welches beim Erhitzen mit Kalihydrat Aethylamin C_2H_7N liefert.

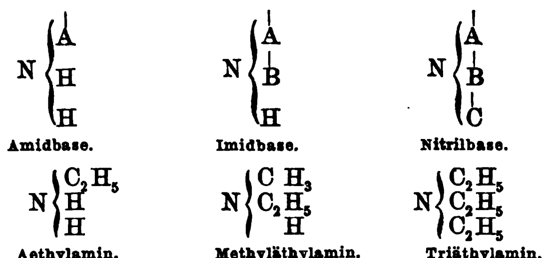
2. Durch Reduktion vieler Nitroverbindungen und zwar mit Hülfe von Substanzen, welche Wasserstoff entwickeln; hierbei tritt Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden aus der Verbindung aus, dafür Wasserstoff ein: die Untersalpetersäure NO_2 wird gleichsam in Amid NH_2 verwandelt. So wird Nitrobenzol durch Eisen und Essigsäure in Anilin übergeführt:



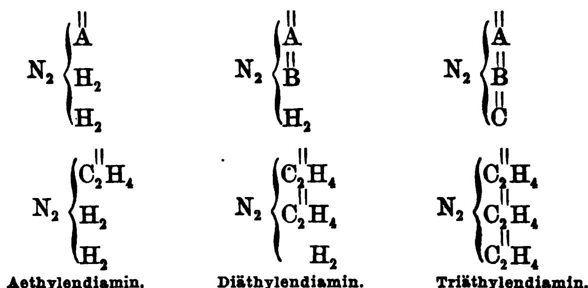
$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_7N + 2\,H_2O.$$

Wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit Ammoniak bezeichnet man die künstlich darstellbaren Alkaloide mit dem Namen *Amine* und bezieht dieselben auf den einfachen, verdoppelten oder verdreifachten Ammoniaktypus. Diese letzteren bezeichnet man mit dem Ausdruck *Di-* und *Triamine.* Was nun die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch zusammengesetzte

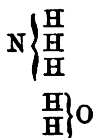
Radikale betrifft, so unterscheidet man, jenachdem 1, 2 oder 3 Atome H ersetzt sind, *Amid-*, *Imid-* und *Nitrilbasen*. Bezeichnet man mit A, B und C solche Radikale, deren Werthigkeit durch darüber gesetzte Striche angedeutet wird, so erhalten wir folgende Schemata:



und für *Diamine*



Von den *Aminbasen* unterschieden sind noch die sog. *Ammoniumbasen* zu nennen. Diese sind als Ammoniumhydroxyd $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O$ zu betrachten, in welchem 4 Atome H durch Alkoholradikale ersetzt sind. Die Chloride und Jodide der Aminbasen — gleichgültig ob Amid-, Imid- oder Nitrilbasen — verhalten sich dem Chlorammonium ganz analog, sie werden durch Kalihydrat leicht zersetzt und dabei wird eine dem Ammoniak entsprechende Verbindung in Freiheit gesetzt. Die Chloride und Jodide der Ammoniumbasen werden durch Kalihydrat nicht zersetzt, auf Zusatz von Silberoxyd entsteht Chlorsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit, aus welcher eine dem Ammoniumhydroxyd anologe Verbindung krystallisirt erhalten werden kann, während das Chlorid einer Aminbase auf gleiche Weise behandelt, wie Salmiak in Wasser und eine dem Ammoniak analoge Verbindung zerfällt. Die Ammoniumbasen bezieht man entweder auf den Typus Wasser $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O$ oder auf den combinirten Wasser- und Ammoniaktypus:



Viele Alkaloide und zwar die meisten künstlich darstellbaren sind frei von Sauerstoff, dagegen enthalten die meisten Pflanzen- und Thierbasen dieses Element. Man kann hiernach die Alkoloide in *sauerstofffreie* und *sauerstoffhaltige* Basen eintheilen.

Methylamin $CH_5N = N \begin{cases} CH_3 \\ H \\ H \end{cases}$. Man erhält diese Verbindung, wenn man Jodmethyl mit Ammoniak in einem beiderseits zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade auf 100^0 erhitzt. Hierbei bildet sich Jodmethylamin, aus welchem man durch Kochen mit Kali Methylamin erhält. Es ist ein farbloses Gas, dessen V. G. = 1·08 ist, stark nach Ammoniak riecht, einige Grade unter 0^0 zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt und von Wasser in sehr grosser Menge absorbirt wird. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 15^0 1000 Vol. Methylamin. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und verhält sich in chemischer Beziehung wie Ammoniak, nur löst sich der aus Cadmium-, Nickel- und Kobaltlösungen erhaltene Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auf. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze; das salzsaure Methylamin bildet mit Platinchlorid, ähnlich wie der Salmiak, ein Doppelsalz: $2 (CH_5N, HCl) + PtCl_4$.

Aethylamin $C_2H_7N = N \begin{cases} C_2H_5 \\ H \\ H \end{cases}$. Es wird in derselben Weise wie Methylamin aus Jodäthyl und Ammoniak und nachheriger Destillation mit Kali dargestellt. Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei $18^0,7$ siedet und nicht zum Erstarren gebracht werden kann; der Dampf verbrennt mit bläulicher Flamme. Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältniss und diese Flüssigkeit verhält sich wie Ammoniak, es löst aber auch Thonerdehydrat auf. Mit Säuren bildet es Salze. Das *salzsaure Aethylamin* C_2H_7NHCl bildet grosse Blätter, die an feuchter Luft zerfliessen und auch in absolutem Alkohol löslich sind.

Biäthylamin $(C_2H_5)_2HN$. Wenn man eine Auflösung von Jodäthyl mit Aethylamin im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100^0 auf einander einwirken lässt, so entsteht eine Verbindung von jodwasserstoffsaurem Biäthylamin $(C_2H_5)_2HN,HJ$, aus welcher durch Kali oder Kalk die Base abgeschieden wird. Dieselbe ist eine klare Flüssigkeit, welche sich leicht entzündet, bei 57^0 siedet und sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt.

In ähnlicher Weise stellt man Bimethylamin und Biamylamin dar.

Trimethylamin $(CH_3)_3N$. Diese Verbindung findet sich im stinkenden Gänsefuss (Chenopodium), im Steinkohlentheeröl und in der Häringslake, und entsteht bei verschiedenen Zersetzungen organischer Körper. Künstlich stellt man es am besten dar durch Erhitzen von Jodmethyl mit Bimethylamin und Zersetzen des jodwasserstoffsauren Trimethylamin durch Kalk. Es ist eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche den penetranten Geruch der Häringslake besitzt.

Wenn man Methylamin mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so erhält man jodwasserstoffsaures Methyl-Aethylamin $CH_3, C_2H_5, HNHJ$, woraus sich beim Erhitzen mit Kalk *Methyläthylamin* CH_3, C_2H_5, NH entwickelt. Lässt man diese Verbindung auf Jodamyl wirken, so erhält man jodwasserstoffsaures Methyl-Aethyl-Amylamin CH_3, C_2H_5, C_5H_{11}, HNJ und hieraus durch Erhitzen die Base *Methyl-Aethyl-Amylamin* CH_3, C_2H_5, $C_5H_{11}N$ als angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser wenig löst.

Ammoniumbasen. Lässt man die Jodüre der Alkoholradikale in zugeschmolzenen Glasröhren auf eine Nitrilbase wirken, so vereinigen sich beide, und man erhält die Jodverbindungen einer Ammoniumbase. Diese Verbindungen sind als Jodammonium NH_4J zu betrachten in welchem die vier Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind. Diese Alkoholradikale können dieselben oder unter sich verschieden sein, wodurch eine grosse Mannigfaltigkeit der Verbindungen entstehen kann.

Teträthylammonium. Erwärmt man eine Mischung von Triäthylamin mit Jodäthyl im Glasrohr auf 100°, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei von Jodteträthylammonium $C_8H_{20}NJ = (C_2H_5)_4NJ$, welches leicht in Wasser löslich ist und beim Verdunsten desselben in grossen Blättern krystallisirt, die beim Erhitzen schmelzen. Durch Kalihydrat wird die Verbindung selbst beim Erwärmen nicht zersetzt, aber durch Silberoxyd wird Jodsilber abgeschieden und die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure nadelförmige Krystalle von *Teträthylammoniumhydroxyd* $(C_2H_5)_4NHO = \left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O$. Die Krystalle zerfliessen an feuchter Luft, lösen sich leicht in Wasser, die Lösung verhält sich wie Kalilauge, zersetzt sich aber beim Kochen. Durch trockene Destillation zerfällt die Base in Triäthylamin, Aethylen und Wasser:



$$(C_2H_5)_4NHO = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O.$$

Neutralisirt man die Base mit Säuren, so erhält man beim Verdunsten krystallisirbare Salze.

Phosphorbasen. Den obigen Stickstoffbasen ähnlich verhalten sich Verbindungen, in welchen der Stickstoff durch den gleichwerthigen Phosphor ersetzt ist. Man nennt diese Verbindungen *Phosphine.* Die interessanteste ist das

Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$. Dasselbe entsteht, wenn man in eine Retorte, welche eine ätherische Lösung von Zinkäthyl enthält, sehr vorsichtig kleine Mengen von Phosphortrichlorid tropfen lässt, nachdem durch Kohlensäure die atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Es findet eine heftige Einwirkung statt und die kaltgehaltene Vorlage destillirt obige Verbindung. Dieselbe wird durch Wasser von dem mit übergehenden Chlorphosphor befreit und über trocknem Aetzkali im Wasserstoffstrome rektificirt.

Das Triäthylphosphin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, dessen V. G. = 0·81 ist. Dieselbe siedet bei 127°, ist in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. In reinem Zustande riecht es betäubend, in vielem Alkohol gelöst nach Hyacinthen. Es reagirt neutral, nimmt aber leicht Sauerstoff aus der Luft auf und bildet *Triäthylphosphinoxyd* $(C_2H_5)_3PO$. Mit Säuren vereinigte es sich langsam zu schlecht krystallisirenden Verbindungen. Die Verbindung mit Salzsäure gibt mit Platinchlorid ein unlösliches Doppelsalz



$$2(C_6H_{15}PHCl) + PtCl_4.$$

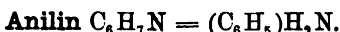
Vermischt man Triäthylphosphin mit Jodäthyl, so tritt heftige Wärmeentwicklung ein, es entsteht *Phosphäthyliumjodür* $(C_2H_5)_4PJ$, welches durch Kalilauge nicht zersetzt wird, aber durch frisch gefälltes Silberoxyd unter Ausscheidung von Jodsilber zu *Phosphäthyliumoxydhydrat* $(C_2H_5)_4$ PHO wird. Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser, reagirt stark alkalisch, trocknet im luftverdünnten Raum zu einer krystallinischen Masse, die leicht Kohlensäure anzieht und mit Säuren krystallisirbare Salze bildet. Beim Erhitzen dieser Base entweicht zuerst Aethylwasserstoff und bei 240° *Triäthylphosphinoxyd:*



$$(C_2H_5)_4PHO = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

Diese Verbindung ist ein farbloser, fester Körper, welcher sich in Wasser und Alkohol leicht löst, auch mit Säuren Verbindungen eingeht.

Auch mit Arsen sind analoge Verbindungen bekannt. Diese sog. *Arsenbasen* sind in hohem Grade giftig. Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Verbindungen dient das von *Bunsen* entdeckte *Kakodyl* $C_4H_6As_2$, welches man erhält durch Erhitzen von arseniger Säure mit trocknem essigsaurem Natron. Es ist eine durchsichtige Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruch, welche sich an der Luft entzündet.



Anilin $C_6H_7N = (C_6H_5)H_2N.$

Dasselbe wurde 1826 von *Unverdorben* unter den Produkten der trocknen Destillation des Indigos mit Aetzkali endeckt. 1833 fand es *Runge* im Steinkohlentheer und 1842 stellte es *Zinin* künstlich aus Nitrobenzol dar. Um das Anilin aus Indigo darzustellen, wird derselbe, mit Aetzkali vermischt, in einer eisernen Retorte erhitzt, kohlensaures Kali bleibt zurück und es destillirt Anilin über. Der chemische Process verläuft nach folgender Gleichung:



$$C_8H_5NO + H_2O + 4KHO = C_6H_7N + 2K_2CO_3 + 4H.$$

Der Steinkohlentheer enthält nur sehr geringe Mengen Anilin (½ pCt.) und wird dasselbe jetzt kaum noch aus demselben dargestellt. Am leichtesten und in grösster Menge erhält man es aus Nitrobenzol. Dieses wird mit Eisenfeilspänen und Essigsäure in eisernen Gefässen erwärmt, es wird hierbei das Nitrobenzol durch den sich entwickelnden Wasserstoff reducirt und in Anilin verwandelt, welches an Essigsäure gebunden in der Masse zurückbleibt.

Durch Destillation der braunen Masse mit Kalk erhält man es von den andern Substanzen befreit. Die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Nitrobenzol lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_7N + 2\,H_2O.$$

Auch beim Behandeln von Nitrobenzol mit Schwefelwasserstoff erhält man Anilin.

Das Anilin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch. Es besitzt das V. G. 1·03, erstarrt bei — 8° und siedet bei 185°. An der Luft färbt es sich braun und verharzt zuletzt. Es löst sich schwer in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und in Aether. Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch, mit Säuren verbindet es sich zu farb- und geruchlosen Salzen.

Salzsaures Anilin C_6H_7NHCl bildet feine Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen und unverändert sublimiren. Mit Platinchlorid bildet es ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz $2\,(C_6H_7NHCl) + PtCl_4$, welches in gelben Nadeln krystallisirt.

Schwefelsaures Anilin $(C_6H_7N)_2H_2SO_4$ krystallisirt in glänzenden Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind.

Das Anilin ist eine Amidbase, welche das Radikal der Benzols, Phenyl, enthält, es ist *Phenylamin* $C_6H_7N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$

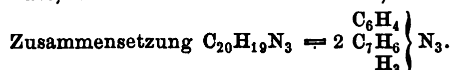
Das Anilin ist selbst in sehr kleinen Mengen durch sein Verhalten gegen Chlorkalklösung zu entdecken. Setzt man nämlich zu derselben eine anilinhaltige Flüssigkeit, so färbt sich dieselbe intensiv violett. Bringt man in eine kleine Porcellanschale einen Tropfen Anilin und setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure und dann eine Spur chromsaures Kali zu, so entsteht eine prächtigblaue Färbung. Die bei diesen und ähnlichen Reaktionen auftretenden farbigen Verbindungen finden jetzt in der Färberei eine ausgedehnte Anwendung.

Das zu den sog. *Anilinfarben* verwendete *Anilin* ist niemals die reine Verbindung, sondern stets ein Gemenge von Anilin mit dem homologen Toluidin, welches aus Nitrotoluol in derselben Weise entsteht, wie das Anilin aus Nitrobenzol.

Das Rohmaterial zur Bereitung der Anilinfarben ist der Steinkohlentheer, aus welchem zunächst durch Destillation ein Oel — *Steinkohlentheeröl* — gewonnen wird. Hierbei bleibt eine feste schwarze, harzige Masse zurück, die als Theerpech oder *Theerasphalt* wie gewöhnlicher Asphalt benutzt wird. Das überdestillirende Oel wird fraktionirt aufgefangen, anfangs geht eine Flüssigkeit über, welche auf Wasser schwimmt, man nennt sie *leichtes Theeröl* und sie besteht vorzugsweise aus Benzol und Toluol. Das später Uebergehende hat ein dem Wasser fast gleiches oder etwas höheres Volumgewicht, es schwimmt in Wasser oder sinkt langsam unter, es heisst *schweres Theeröl* und enthält vorzugsweise Carbolsäure und etwas Anilin. Das schwere Theeröl wird zum Imprägniren von Holz, zur Darstellung von reiner Carbolsäure und Pikrinsäure

benutzt. Das leichte Theeröl wird rohes Benzol genannt und werden aus demselben durch fraktionirte Destillation die in ihm enthaltenen, dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe dargestellt. Das hierbei destillirende Benzol wird zum Ausmachen von Fettflecken benutzt. Das rohe Benzol dient zur Darstellung des Nitrobenzols, indem es mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure gekocht wird. Das aus rohem Benzol gewonnene rohe Nitrobenzol ist ein Gemenge von Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ und Nitrotoluol $C_7H_7NO_2$ und wird durch Essigsäure und Eisenfeile in die entsprechenden Basen Anilin C_6H_7N und Toluidin C_7H_9N übergeführt. Durch Destillation mit Kalk erhält man das Gemisch dieser Verbindungen als *Anilinöl*, aus welchem die verschiedensten Anilinfarben hergestellt werden:

Anilinroth (Fuchsin, Roseïn, Magenta u. s. w.) ist die Verbindung einer Base, welche man Rosanilin nennt, mit einer Säure. Das Rosanilin hat die



Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_6\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$.

Dasselbe wird aus Anilinöl dadurch bereitet, dass man dieses mit Arseniksäure auf ungefähr 150° erwärmt. Die hierbei sich bildende rothe Masse (Fuchsinschmelze) wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt und durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht. Die arsenikhaltige Mutterlauge wird ins Meer versenkt. Das krystallisirte Fuchsin zeigt grünen, metallischen Glanz, ähnlich den Käferflügeln, es löst sich in Wasser, leichter in Alkohol mit prächtig rother Farbe. Die Lösung in Wasser mit Gummi arab. verdickt gibt eine gute rothe Dinte. Die Lösung dient zum Färben der Seide und Wolle. Neuerdings stellt man durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Anilinöl Fuchsin dar.

Anilinblau und *Anilinviolett* wird durch längeres Erwärmen von Anilinöl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure als amorpher Niederschlag erhalten, welcher sich in Alkohol mit schön violetter Farbe löst.

Durch vorsichtiges Erwärmen von schwefelsaurem Rosanilin mit Aldehyd erhält man *Anilingrün*, durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Kupferchlorid auf salzsaures Anilin erhält man *Anilinschwarz* und durch andere Processe eine grosse Reihe der schönsten Farben, welche besonders zum Färben von Wolle und Seide angewandt werden.

Von keinem andern Alkaloid sind so zahlreiche Substitutions- und Verwandlungsprodukte bekannt, wie vom Anilin. In dem Radikal Phenyl lassen sich 1, 2 und 3 Atome Wasserstoff durch die gleiche Anzahl Atome Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure ersetzen. Diese Verbindungen sind aber weniger starke Basen, als das Anilin. Der typische Wasserstoff kann durch Alkoholradikale ersetzt werden, wodurch Imid- und Nitrilbasen entstehen, welche man durch Einwirkung der Jodüre der Alkoholradikale auf Anilin erhält.

Naphtylamin $C_{10}H_9N = C_{10}H_7H_2N$. Dasselbe entsteht aus Nitronaphtalin $C_{10}H_7NO_2$ durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Essigsäure und Eisenfeile. Es bildet weisse Nadeln von eigenthümlichem Geruch, welche bei 50° schmelzen und bei 300° unverändert sublimiren. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich, die Lösungen reagiren nicht alkalisch. Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen. Mit den-

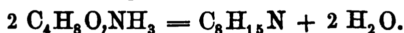
selben Substanzen wie das Anilin behandelt gibt es farbige Verbindungen, welche indessen an Schönheit den Anilinfarben sehr nachstehen und noch wenig Anwendung gefunden haben.

Nikotin $C_{10}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix} \overset{\text{IIII}}{C_5H_7} \\ C_5H_7 \end{matrix}\right\} N_2$ findet sich in dem Tabak an organische Säuren gebunden. Die schlechteren Tabakssorten enthalten bis 8 pCt., die feineren 2 pCt. Nikotin. Der Tabaksrauch enthält Nikotin, welches sich in dem langen Rohr der Pfeifen absetzt und in der braunen Flüssigkeit sich findet. Um es darzustellen, werden fein zerschnittene Tabaksblätter mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, die Flüssigkeit eingedampft und mit Kalilauge destillirt. Das Destillat wird mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung in einer Retorte im Wasserbade verdampft. Zu dem Rückstand setzt man etwas Kalk und destillirt bei 180° im Wasserstoffstrom, wobei reines Nikotin übergeht.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren V. G. = 1·04 ist und welche bei 250° unter theilweiser Zersetzung siedet. In Wasser ist es löslich, leichter noch in Alkohol und Aether, die Lösung reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Das Nikotin ist eine Nitrilbase, seine Dampfdichte beträgt 5·618. Es ist der wirksame Bestandtheil des Tabaks, riecht sehr unangenehm und ist in hohem Grade giftig.

Coniin $C_8H_{15}N = \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{C_8H_{14}} \\ H \end{matrix}\right\} N$. Dasselbe findet sich im Schirling (Conium maculatum) besonders im Samen und wird gewonnen, indem man den zerquetschten Samen mit Kalilauge destillirt. Das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, stark eingedampft und mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgezogen, wodurch sich schwefelsaures Coniin löst, andere Verbindungen aber ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand mit Kali destillirt. Das Coniin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die bei 200° siedet. V. G. = 0·88. Es besitzt einen höchst widerlichen Geruch und ist sehr giftig. In Wasser ist es schwer löslich, aber in kaltem Wasser etwas löslicher als in warmem, weshalb sich eine bei niedriger Temperatur gesättigte Lösung beim Erwärmen trübt. Die Lösung reagirt alkalisch. In Weingeist und in Aether löst es sich leicht. Das Coniin färbt sich nach einiger Zeit an der Luft braun und verharzt. Mit Säuren bildet es wenig beständige Salze, die in Wasser leicht löslich sind und schwer krystallisiren.

Das Coniin ist eine Imidbase, beim Erhitzen von Coniin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° bildet sich Jodäthylconiin, aus welchem durch Destillation mit Kali Aethylconiin erhalten wird. Coniin lässt sich künstlich darstellen durch Erhitzen von Butylaldehyd mit Ammoniak in alkoholischer Lösung:



$$2\,C_4H_8O,NH_3 = C_8H_{15}N + 2\,H_2O.$$

Alkaloide des Opiums.

Das Opium ist der getrocknete Milchsaft der unreifen Mohnköpfe (Papaver somniferum), es wird besonders in Ostindien, Kleinasien und Aegypten gewonnen. Zu seiner Bereitung werden die in voller Blüthe stehenden Mohnpflanzen ihrer Blumenblätter beraubt und in die Samenkapseln mit einem eisernen Instrument Längsschnitte gemacht. Der ausfliessende Milchsaft trocknet zu einer braunen, harzigen Masse und wird täglich abgenommen. Aus demselben formt man grössere Stücke, welche in Mohnblätter eingehüllt in den Handel kommen. Das Opium besitzt eine graubraune Farbe, lässt sich leicht brechen, riecht eigenthümlich und bildet mit Wasser eine braune, trübe Flüssigkeit. Das Opium ist einer der wichtigsten Arzneistoffe, es verdankt seine Wirksamkeit der Gegenwart des Morphins und noch einiger anderer Alkaloide. Durch Weingeist wird gutes Opium fast vollständig gelöst (*Opiumtinktur.*)

Von den im Opium enthaltenen Alkaloiden, welche an eine eigenthümliche Säure, *Mekonsäure* $\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime\prime\prime}{H}O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ gebunden sind, kennt man genauer folgende:

1. Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	4. Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$
2. Codëin	$C_{18}H_{21}NO_3$	5. Narcotin	$C_{23}H_{25}NO_7$
3. Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	6. Narcëin	$C_{23}H_{29}NO_9$

Das wichtigste und wirksamste dieser Alkaloide ist das Morphin, und der Werth des Opiums ist durch den Gehalt dieser Verbindung bedingt. Gutes türkisches und ägyptisches Opium enthält 4—10 pCt. Morphin und die übrigen Alkaloide in geringerer Menge.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Es ist das zuerst entdeckte Alkaloid und wurde 1817 von *Sertürner* aus dem Opium dargestellt. Man kocht das Opium mit Wasser aus, wodurch sich die Alkaloide in Verbindung mit Mekonsäure lösen. Die Lösung vermischt man mit überschüssiger Kalkmilch, filtrirt und setzt zu der stark eingekochten Flüssigkeit Salmiak, wodurch das Morphin ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und das Morphin durch Ammoniak wieder ausgefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Morphin bildet farblose, glänzende Prismen, welche selbst in heissem Wasser sehr schwer, in Weingeist und Kalkwasser leicht, aber nicht in Aether und Ammoniak löslich sind. Die Lösung schmeckt bitter und wirkt sehr giftig. Beim Erwärmen schmilzt das Morphin, verliert das Krystallwasser und verkohlt in stärkerer Hitze. Es wirkt reducirend: aus Jodsäurelösung scheidet es Jod aus, aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd

fällt es metallisches Silber, mit neutralem Eisenchlorid bildet es eine blaue Flüssigkeit unter Reduktion zu Chlorür, mit concentrirter Salpetersäure färbt es sich roth, dann braun. Das Morphin bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das

Salzsaure Morphin $C_{17}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$ krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Aus der Lösung fällt Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analog zusammengesetztes Doppelsalz. *Salpetersaures Morphin* $C_{17}H_{19}NO_3HNO_3$ krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

Wegen seiner Wirkung auf den menschlichen Organismus wird das Morphin, und besonders das salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und essigsaure Salz in der Medicin angewandt.

Alkaloide der Chinarinde.

Die schon lange wegen ihrer fiebervertreibenden Eigenschaft in hohem Ansehen stehende Rinde der Cinchona-Arten enthält 2 Alkaloide *Chinin* und *Cinchonin*, aus welchen unter gewissen Einflüssen 2 isomere Verbindungen entstehen, das *Chinidin* und *Cinchonidin*. Letztere entstehen aus ersteren namentlich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes und geht diese Umsetzung schon in der Chinarinde selbst vor sich. Ausser den genannten Alkaloiden findet sich in der Chinarinde, und zwar mit diesen verbunden, eine eigenthümliche Säure, die *Chinasäure* $\left.\begin{matrix}C_7H_{10}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, welche sich auch im Heidelbeerkraut und in den Kaffeebohnen findet.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Dieses Alkaloid findet sich am reichlichsten in der Königschinarinde. Die fein gepulverte Rinde wird mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Natron übersättigt. Hierdurch fällt das Chinin aus der Lösung, es wird mit Wasser abgewaschen, in heissem Alkohol gelöst. Die Lösung setzt nach dem Erkalten des Alkohols das Cinchonin in Krystallen ab, während das leichter lösliche Chinin in der Mutterlauge gelöst bleibt. Zur vollständigen Trennung verwandelt man sowohl das Chinin wie das Cinchonin durch Neutralisiren mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze, von welchen das schwer lösliche schwefelsaure Chinin sich aus der heissen Auflösung in Wasser beim Abkühlen ausscheidet, während das schwefelsaure Cinchonin gelöst bleibt. Aus dem schwefelsauren Salz wird es durch Alkalien als weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag gefällt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, dagegen etwas löslicher in Ammoniak, Chlorkaliumlösung, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus diesen Lösungen krystallisirt es in seidenglänzenden Nadeln mit $3H_2O$. Die Lösungen reagiren alkalisch und schmecken äusserst bitter. Mit Säuren bildet es neutrale und saure Salze, von denen letztere leicht, erstere schwer in Wasser löslich sind.

Neutrales schwefelsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 7H_2O$ krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft verwittern und zu einem feinen Pulver zerfallen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem Wasser und in Alkohol löst es sich leichter. Es wird vorzugsweise in der Medicin angewandt.

Saures schwefelsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2,H_2SO_4 + 7H_2O$ krystallisirt aus der Lösung, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, in klaren, nadelförmigen Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Lösung zeigt einen eigenthümlichen, blauen Schiller: sie fluorescirt.

Wenn man zu einer heissen Lösung von schwefelsaurem Chinin in concentrirter Essigsäure Jodlösung setzt, so scheiden sich beim Erkalten dünne Blättchen aus, die im reflektirten Lichte metallisch grün, käferflügelglänzend, im durchfallenden Lichte farblos sind. Man nennt diese Verbindung schwefelsaures Jod-Chinin oder nach ihrem Entdecker *Herapathit* $C_{20}H_{24}N_2O_2,J_2,H_2SO_4 + 5H_2O$.

Das Chinin, wie dessen Salze, werden in der Medicin angewandt und muss diesem Alkaloid die Wirkung der Chinarinde zugeschrieben werden.

Setzt man zur Auflösung eines Chinasalzes Chlorwasser und dann Ammoniak, so färbt sich die Lösung grün, welche Erscheinung als Reaktion auf Chinin benutzt werden kann.

Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$. Diese Base ist in der Chinarinde neben Chinin enthalten und wird, wie oben angegeben, von diesem getrennt. Es krystallisirt beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen, glänzenden Prismen, löst sich in kaltem und heissem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem Alkohol. Es schmeckt dem Chinin ähnlich, wirkt aber weniger kräftig als diese. Das Cinchonin reagirt alkalisch und gibt mit Säuren Salze, welche den Chininsalzen ähnlich sind, sich aber schwerer in Wasser lösen.

Neben den beiden genannten Alkaloiden enthält die Chinarinde noch zwei diesen isomere Verbindungen, welche *Chinidin* $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und *Cinchonidin* $C_{20}H_{24}N_2O$ genannt werden. Diese sind wahrscheinlich aus jenen entstanden, da sie aus jenen dargestellt werden können. Das Chinidin gleicht dem Chinin, es krystallisirt aus der Lösung in Aether in grossen, hellen Säulen, löst sich aber leichter als Chinin und gibt auch mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Lösung. Mit Jodwasserstoffsäure bildet es eine in Wasser unlösliche Verbindung. Das Cinchonidin findet sich vorzugsweise in der China Bogota. Es löst sich in Aether schwer, in Alkohol leicht. Beide geben mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Alkaloide der Strychnos-Arten.

Das *Strychnin* und *Brucin* sind zwei Alkaloide, welche sich in den Krähenaugen (Samen von Strychnos nux vomica), den Ignatiusbohnen (Strychnos Ignatii), dem Holz von Strychnos colubrina und wahrscheinlich *auch im Pfeilgift* der Eingebornen auf Borneo finden.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Zu seiner Darstellung werden fein gepulverte Krähenaugen oder Ignatiusbohnen mit verdünntem Alkohol wiederholt ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd einige fremde Bestandtheile, namentlich Säuren, gefällt. Zu dem Filtrat setzt man überschüssige Magnesia, wodurch das Strychnin gefällt wird und durch Alkohol aus dem getrockneten Niederschlage ausgezogen werden kann. Beim Verdunsten des Weingeistes scheidet sich zuerst Strychnin aus, während das Brucin in der Mutterlauge gelöst bleibt. Das Strychnin wird in Salpetersäure gelöst, aus dieser Lösung krystallisirt beim Verdunsten salpetersaures Strychnin, das es noch verunreinigende salpetersaure Brucin bleibt in der Mutterlauge, aus der dieses ebenfalls erhalten werden kann.

Das Strychnin krystallisirt in rhombischen Säulen. In Wasser, Aether und absolutem Alkohol ist es kaum, in mit Wasser vermischtem Alkohol reichlicher löslich und schmeckt bitter. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende, in Wasser lösliche Salze. Betupft man in einem Porcellanschälchen ein Körnchen Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure und fügt einen Tropfen der Lösung von chromsaurem Kali zu, so entsteht eine prachtvoll violette Färbung, die bald braun und schliesslich gelb wird.

Das Strychnin ist eines der fruchtbarsten Gifte, selbst in kleiner Menge genossen erregt es Starrkrampf, wird aber in sehr verdünntem Zustande als wirksames Medicament angewandt.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ wird aus der Mutterlauge bei der Darstellung des Strychnins erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol leichter löslich, als Strychnin, und gibt beim Verdampfen der Lösungen grosse, prismatische Krystalle. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, welche durch Salpetersäure, wie das freie Alkaloid, schön roth gefärbt werden. Man kann diese rothe Färbung auch als empfindliche Reaktion auf Salpetersäure benutzen. Setzt man zu einer Lösung, welche nur eine Spur Salpetersäure enthält, concentrirte Schwefelsäure und dann Brucin, so färbt sich die Flüssigkeit gelbroth.

Das Brucin schmeckt sehr bitter und wirkt, wie das Strychnin, giftig, wenn auch in minder heftigem Grade.

In fast allen Giftpflanzen finden sich Stoffe, welche wir den Alkaloiden zurechnen müssen. Es mögen hier noch folgende genannt werden:

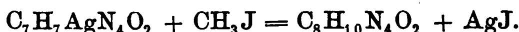
Veratrin $C_{32}H_{52}N_2O_8$. Es findet sich in der weissen Niesswurz (Veratrum album) und im Sabadillsamen (Veratrum Sabadillae). Aus dem gepulverten Sabadillsamen wird es mit Salzsäure durch Auskochen ausgezogen, durch Kalk gefällt, in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in durchsichtigen, rhombischen Prismen. Das Veratrin reagirt alkalisch, ist sehr giftig und bewirkt in sehr kleiner Menge heftiges Niesen.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ findet sich in der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und im Stechapfel (Datura Stramonium). Es ist ein sehr starkes Gift und erweitert die Pupille.

Im Bilsenkraut findet sich *Hyoscyamin*, in der Herbstzeitlose *Colchicin*, im Sturmhut *Aconitin* als wirksamer Bestandtheil dieser Giftpflanzen.

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$. Es ist in Cacaobohnen (Theobroma Cacao) enthalten. Um es aus diesen darzustellen, werden dieselben pulverisirt und mit warmem Wasser ausgezogen, der Auszug mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, vom Niederschlage abfiltrit und durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei aus der Lösung entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdampft und aus dem Rückstand das Theobromin mit heissem Alkohol ausgezogen, welches beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibt. Es bildet kleine Krystallnadeln, welche bei 290° unzersetzt sublimiren, löst sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Säuren bildet es Salze, welche von Wasser zersetzt werden.

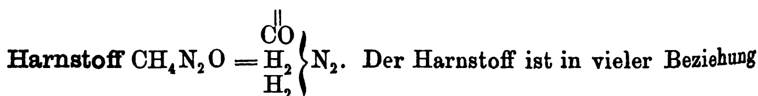
Setzt man zu einer Auflösung von Theobromin in Ammoniak salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen Niederschlag von Theobrominsilber $C_7H_7AgN_4O_2$. Erhitzt man denselben mit Jodmethyl in zugeschmolzener Glasröhre auf 100°, so bildet sich Jodsilber und das Theobromin verwandelt sich in Caffeïn:



$$C_7H_7AgN_4O_2 + CH_3J = C_8H_{10}N_4O_2 + AgJ.$$

Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$. Dieses Alkaloid findet sich im Kaffee, Thee, im Paraguay-Thee (Blättern von Ilex paraguayensis), in der Guarana (Früchten von Paulinia sorbilis). Der Gehalt dieser Substanzen an Caffeïn ist sehr verschieden: Guarana enthält 5pCt., Thee 2—4 pCt., Kaffee 1/4—1 pCt., Kaffeeblätter 1 pCt. Am leichtesten lässt es sich aus Thee darstellen, indem man Theestaub mit Weingeist auszieht, die Lösung mit Bleiessig versetzt, den Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die filtrirte Flüssigkeit stark eindampft. Aus der mit Kali neutralisirten Lösung schiesst das Caffeïn in langen, seidenglänzenden Nadeln an, die bei 178° schmelzen und in etwas höherer Temperatur unzersetzt sublimiren, Das Caffeïn ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Mit Säuren bildet es wenig beständige Salze.

Das Theobromin und Caffeïn sind der wirksame Bestandtheil des Kaffees, Thees und der Chocolade, beide Alkaloïde wirken in kleiner Menge aufregend, in grösserer Menge bewirken sie Zittern und Herzklopfen.



Harnstoff $CH_4N_2O = \left.\begin{matrix} CO'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. Der Harnstoff ist in vieler Beziehung den Alkaloiden ähnlich. Derselbe findet sich im Harn vieler Thiere und der Menschen, sowie in einigen anderen thierischen Flüssigkeiten. Harnstoff ist die Verbindung, in welcher wir den verbrauchten Stickstoff ausscheiden.

Ein gesunder Mensch sondert in 24 Stunden gegen 30 Grm. Harnstoff ab. Derselbe bildet sich im Blut und wird aus diesem durch die Nieren ausgeschieden. Je grösser die Menge der stickstoffhaltigen Nahrung ist, um so grösser ist die Menge des Harnstoffs. Um Harnstoff aus Harn darzustellen, wird dieser im Wasserbade zur Trockne verdampft, der braune Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Durch Verdunsten des Alkohols erhält man Harnstoffkrystalle, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden. *Wöhler* entdeckte 1828 die künstliche Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak — das erste Beispiel der Darstellung eines organischen Stoffes aus den Elementen. Man stellt den Harnstoff dar durch Vermischen der Auflösungen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammon, Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbade und Auslaugen der Salzmasse durch Alkohol. Beim Verdunsten desselben erhält man Harnstoff. Es entsteht bei diesem Process zuerst durch wechselseitige Zersetzung cyansaures Ammon, welches beim Erwärmen der Lösung in den isomeren Harnstoff übergeht.

Der Harnstoff krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen, farblosen Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen, keinen Geruch und einen salpeterähnlichen Geschmack besitzen. Bei 120° schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur in Ammoniak und Cyanursäure, vergl. S. 164. Bei Gegenwart von Fermenten (in faulendem Harn) geht derselbe in Kohlensäure und Ammoniak über $CH_4N_2O + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3$, woher es kommt, dass der anfangs sauer reagirende Harn nach einiger Zeit alkalisch wird und nach Ammoniak riecht. Der Harnstoff verbindet sich, wie die Alkaloide, mit Säuren, aber auch mit Metalloxyden und Salzen.

Salpetersaurer Harnstoff CH_4N_2O, HNO_3. Aus den Lösungen von Harnstoff scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure diese Verbindung in weissen, glänzenden Schuppen aus, die im kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind.

Harnstoff und **Chlornatrium** $CH_4N_2O, NaCl + H_2O$. Diese Verbindung scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten einer Lösung von Harnstoff und Kochsalz aus. Aus der mit wenig Harnstoff versetzten Lösung krystallisirt das Kochsalz in Form von regulären Oktaedern.

Harnstoff und **salpetersaures Silberoxyd** $CH_4N_2O, AgNO_3$ krystallisirt aus der gemischten Lösung beider Bestandtheile in grossen, glänzenden Prismen.

Auch Substitutionsprodukte des Harnstoffs sind in grosser Zahl bekannt.

V. Zucker und zuckerbildende Stoffe.

Die hierher gehörigen Verbindungen bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und der grösste Theil derselben enthält Wasserstoff und Sauerstoff in solchem Verhältniss, wie sie zu Wasser verbunden sind, so dass man dieselben wohl als aus Kohlenstoff und Wasser bestehend sich gedacht hat, weshalb man ihnen den Namen *Kohlenhydrate* beilegte. Zucker und zuckerbildende Stoffe finden sich vorzugsweise im Pflanzenreich, seltener im Thierreich, sie spielen im Pflanzenleben eine grosse Rolle indem die Mehrzahl derselben der jungen Pflanze als Nahrung dient und der Pflanzenkörper selbst zum grossen Theil aus denselben besteht. Auch für das Leben der Thiere und Menschen sind viele dieser Stoffe von der grössten Wichtigkeit, indem unsere meisten pflanzlichen Nahrungsmittel diese Stoffe in grosser Menge enthalten. Es gehören hierher *Zucker, Stärkemehl, Gummi, Cellulose* und *Glycoside.*

Zucker.

Man rechnet hierher süss schmeckende, auf Lackmus nicht reagirende Kohlenhydrate, welche sich in Wasser leicht lösen. Die meisten die eigentlichen Zuckerarten gehen in Berührung mit Hefe in geistige Gährung über und liefern als Hauptprodukte Alkohol und Kohlensäure. Wir unterscheiden vorzugsweise zwei Zuckerarten: krystallisirbaren oder *Rohrzucker* und nicht krystallisirbaren oder *Traubenzucker.*

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ findet sich im Zellensafte vieler Pflanzen, in grosser Menge in Zuckerrohr, Mais, Zuckerhirse, Zuckerahorn, Birke, Zuckerrübe, Mohrrübe, Kürbiss, Melone und einigen Palmen.

Derselbe krystallisirt in klaren, monoclinen Säulen (Kandiszucker), besitzt das V. G. 1·6, hält sich an der Luft unverändert. Bei 160° schmilzt er zu einer klebrigen Flüssigkeit, welche bei raschem Abkühlen zu einer amorphen, durchscheinenden Masse erstarrt (Gerstenzucker, Bonbon), die nach längerer Zeit trübe, undurchsichtig, krystallinisch wird. Erhitzt man Zucker bis auf 200°, so entweicht Wasser, er färbt sich braun und ist in *Caramel* $C_{12}H_{18}O_9$ verwandelt. Dieser löst sich in Wasser leicht und färbt dasselbe stark gelbbraun, weshalb er als „gebrannter Zucker" zum Färben vieler Flüssigkeiten dient.

Erhitzt man den Zucker noch stärker, so schwärzt er sich, es entwickeln sich brennbare Gase und es destillirt ein dunkelbrauner, bitter schmeckender Syrup *Assamar* über. Es bleibt eine schwarze, poröse, glänzende Kohle zurück.

Der Zucker löst sich in Wasser sehr leicht ($^{300}/_{100}$ bei 20°). In absolutem Alkohol ist der Zucker unlöslich, in wässrigem Alkohol löst er sich leicht. Die Zuckerlösung besitzt einen rein süssen Geschmack und lässt sich im concentrirten Zustande beliebig lange aufbewahren, ja sie schützt die mit ihr durchtränkten Gegenstände, wie z. B. Früchte, vor dem Verderben, weshalb die Zuckerlösung zum Conserviren derselben angewandt wird.

Eine verdünnte Zuckerlösung zersetzt sich an der Luft sehr bald, sie geht in Gährung über und es entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure Alkohol. Verdünnte Säuren, selbst die organischen, verändern die Zuckerlösung, der Zucker verliert die Fähigkeit zu krystallisiren, er geht in Traubenzucker über, den man dann *inventirten Zucker* nennt. Deshalb findet der Rohrzucker sich nur in neutralen Pflanzensäften, während die Pflanzen, welche freie Säure enthalten, wie Weintrauben, Johannisbeeren und die meisten Obstsorten einen andern, nicht krystallisirbaren Zucker, Traubenzucker enthalten.

Der Rohrzucker geht mit den Alkalien, mit Kalk, Baryt und einigen Metalloxyden in Wasser lösliche Verbindungen ein, die man *Saccharate* nennt, von welchen besonders die Verbindung mit Kalk für die Gewinnung des Zuckers vor Interesse ist. Wenn man eine Rohrzuckerlösung mit einer kleinen Menge Kali oder Kalk kocht, so bleibt sie unverändert, während eine Traubenzuckerlösung sich braun färbt. Kalk löst sich in grosser Menge in einer Rohrzuckerlösung, beim Kochen derselben scheidet sich eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,CaO$ als ein dem geronnenen Eiweiss ähnlicher Niederschlag aus, welcher sich beim Abkühlen der Flüssigkeit wieder löst. Die Lösung reagirt alkalisch, durch Kohlensäure wird der Kalk ausgefällt, wobei unveränderter Zucker zurückbleibt. Mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium geht der Zucker krystallisirende Verbindungen ein, welche namentlich bei der Runkelrübenzuckerfabrikation einen bedeutenden Verlust an Zucker herbeiführen. Viele Metalloxyde, welche in Wasser unlöslich sind, lösen sich in Zuckerlösung auf, auch verhindert der Zucker die Fällung mancher Metalloxyde durch Kali. So z. B. fällt aus einer mit vielem Zucker versetzten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Kali kein Kupferoxydhydrat, sondern die Lösung färbt sich fast wie auf Zusatz von Ammoniak dunkelblau, es scheidet sich selbst beim Kochen erst nach längerer Zeit etwas Kupferoxydul aus. Salpetersäure verwandelt den Zucker beim Kochen in Oxalsäure.

Gewinnung des Rohrzuckers. Der Rohrzucker wird entweder aus Zuckerrohr oder aus Zuckerrüben gewonnen, der erstere heisst *indischer Zucker*, der andere *Rübenzucker*, beide sind aber völlig identisch. Um den Zucker aus dem Zuckerrohr darzustellen, wird dieses nach ungefähr 15 monatlicher Vegetationszeit zwischen cannelirten Walzen ausgepresst. Das Rohr enthält gegen 90 pCt. Saft und in diesen 18 bis 20 Theile Zucker. Von diesen 18 pCt. Zucker gelangen indessen höchstens 8 bis 10 pCt. in den Handel, beinahe die Hälfte desselben geht bei der mangelhaften Gewinnungsmethode verloren, gegen 6 pCt. bleiben allein in dem Rohr zurück. Das ausgepresste Stroh, die *Bagasse*, wird als Brennmaterial, an welchem in den Colonien Mangel ist, verwandt, der Saft fliesst von der Presse sofort in einen Kessel, in welchem er mit einem kleinen Zusatz von Kalk, um die Pflanzensäure unschädlich zu machen, eingekocht wird. Der Saft wird aus dem erstem in einen folgenden und dritten Kessel gefüllt, bis er die nöthige Concentration besitzt, dann wird er in hölzerne Kasten oder Fässer gefüllt

und durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht. Nach einigen Tagen lässt man den zwischen dem Zucker sich befindenden Syrup ablaufen. Derselbe, *Melasse,* wird zum Theil als solcher zur Fabrikation von Rum verwandt. Der Rohrzucker, *Moscowade,* bildet eine braune oder gelbe, krümelige Masse, welche meist in Europa gereinigt, *raffinirt* wird. Diese Operation ist mit dem Raffiniren des Rübenzuckers gleich und wird weiter unten besprochen.

Rübenzucker. Auf den Zuckergehalt der Runkelrübe machte zuerst *Marggraf* in Berlin 1747 aufmerksam, er gewann aus den Rüben 6 pCt. Zucker. Nach vielen vergeblichen Versuchen, diesen Zuckergehalt der Rüben im Grossen auszubeuten, gelang es erst in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts, die Rübenzuckerindustrie mit günstigem Erfolge zu betreiben und aus den Rüben einen Zucker von untadelhafter Beschaffenheit herzustellen. Die Zuckerrübe besteht aus ungefähr: 83 pCt. Wasser, 11 pCt. Zucker, 0·8 pCt. Holzfaser und 5·2 pCt. eiweissartigen Stoffen und Salzen. Im Allgemeinen enthält die Rübe 1·5 pCt. feste Substanz und 98·5 pCt. Saft, von welchem aber höchstens 90 pCt. durch Auspressen gewonnen werden können. Um den Saft der Rübe zu gewinnen, wird dieselbe gewaschen und auf einer Reibe zerkleinert, welche im Wesentlichen aus einem rotirenden Cylinder besteht, dessen Peripherie mit Sägeblättern besetzt ist. Der dadurch erhaltene Brei, welcher bisweilen noch mit Wasser, das auf die Reibe fliesst, verdünnt wird, wird in Tücher von grober Wolle eingeschlagen und durch eine hydraulische Presse ausgepresst. Der Pressrückstand, die *Presslinge,* dienen als Viehfutter. In neuerer Zeit wird der Saft auch durch *Centrifugalapparate* von der Zellsubtanz getrennt. Diese sind cylindrische Gefässe, deren Mantel aus dünnem Drahtgeflecht besteht und welche mit sehr grosser Geschwindigkeit um ihre Achse rotiren. Bringt man den dünnen Rübenbrei in diese Gefässe während ihrer Rotation, so legt sich der Brei an der innern Fläche dicht an, der Saft geht durch das Drahtgeflecht, während die Zellsubstanz zurückbleibt.

Der Zuckersaft wird nun *geläutert,* indem er mit einem kleinen Zusatz von Kalkmilch gekocht wird. Hierdurch werden die Säuren und die eiweissartigen Stoffe unlöslich gemacht und durch Filtriren durch etwas Knochenkohle entfernt. Der auf diese Weise einigermassen geklärte Saft wird unter Zusatz von Blut (früher Eiweiss) und feiner Knochenkohle nochmals gekocht und durch die sogenannten *Taylor*'schen Filter gegossen. Diese sind leinene Säcke, welche in einem hölzernen, mit Kupfer ausgeschlagenen Kasten hängen. Um den zwar klaren, aber noch etwas bräunlichen Zuckersaft zu entfärben, treibt man denselben durch eine dicke Schicht gekörnter Knochenkohle, welche den Farbstoff vollständig zurückhält und einen farblosen klaren Syrup, das *Klärsel* liefert. Die unwirksam gewordenen Kohlen werden, um sie *wieder zu beleben,* mit Wasser ausgewaschen, dann auf einen Haufen geworfen sich selbst überlassen; es tritt eine Art Gährung ein, wodurch der Farbstoff zerstört wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und *Glühen in eisernen* Cylindern erlangen die Kohlen ihre volle Wirksamkeit

wieder. Der entfärbte Saft wird sofort im luftleeren Raume, in sogen. *Vacuumpfannen*, eingedampft. Es sind dieses grosse, fast kugelförmige Kessel von Kupfer, welche durch eine Luftpumpe luftleer gemacht werden. Das Erhitzen geschieht durch Wasserdampf, welcher durch schlangenförmig gewundene Röhren durch die Zuckerlösung geleitet wird. Die Wasserdämpfe werden durch die Luftpumpe ebenfalls aus dem Kessel entfernt und in einem eigenen Behälter durch kaltes Wasser condensirt. Das Einkochen des Saftes geschieht in den Vacuumapparaten bei einer Temperatur von 50 bis 55^0 und wird so lange fortgesetzt, bis sich krystallisirter Zucker ausscheidet.

Der Zucker kommt in zwei wesentlich verschiedenen Formen in den Handel, entweder als krystallisirter Zucker, *Kandiszucker*, oder als krystallinischer, *Hutzucker*. Um ersteren zu erhalten, wird das weniger stark eingedampfte Klärsel in kupfernen Gefässen, welche mit Fäden durchzogen sind, langsam abgekühlt. Es scheidet sich der Zucker nach der Farbe des angewandten Klärsels in braunen, gelben oder weissen Krystallen aus und setzt sich an den Fäden und den Gefässwänden an. Die Mutterlauge, der *Syrup*, wird abgegossen und die Krystalle bei künstlicher Wärme getrocknet. Soll Hutzucker erhalten werden, so lässt man das stark eingedampfte Klärsel in eine Pfanne laufen, worin es durch indirekten Wasserdampf erwärmt wird, und füllt es dann in Formen von Thon oder lackirtem Eisenblech. Die unten befindliche Oeffnung der Form wird verstopft, und man lässt die concentrirte Zuckerlösung in den Formen langsam erkalten, sie erstarrt zu einer krystallinischen Masse, die zwischen ihren einzelnen kleinen Theilchen noch Syrup enthält. Nach dem Fortnehmen des Stöpsels fliesst der Syrup in ein untergestelltes Gefäss, die Potte, oder in einen grossen Kasten. Dieser stets braun gefärbte Syrup führt den Namen *grüner Syrup*. Nachdem derselbe so viel als möglich abgetropft ist, wird der letzte Rest durch das *Decken* entfernt. Dieses besteht darin, dass man oben auf den Zucker eine concentrirte farblose Zuckerlösung giesst, welche den gefärbten Syrup verdrängt. Ist auch diese abgetropft, so werden die Zuckerbrode aus ihren Formen entfernt, auf die breitere Basis gestellt und in einem luftigen Raum getrocknet. Dieses erste Produkt heisst *Raffinade*, aus dem davon resultirenden Syrup wird durch ferneres Einkochen bei einer ähnlichen Behandlung ein zweites Produkt, *Melis*, erhalten, aus dessen Syrup ein drittes Produkt, *Lumpenzucker*, und aus dessen Syrup noch ein viertes Produkt, der *Farinzucker* gewonnen wird. Der von diesem abfliessende Syrup, *Melasse*, ist braun und enthält alle in dem Rübensafte enthaltenen Salze, schmeckt deshalb salzig, kommt als gewöhnlicher Syrup in den Handel und wird meist zur Alkoholbereitung verwandt.

Um das Decken des Zuckers in kürzester Zeit zu bewerkstelligen, wendet man in neuerer Zeit die sog. *Nutschapparate* an, d. h. man stellt die Spitze der gefüllten Form in konische Ansätze, welche sich auf einem kupfernen Rohr befinden. Dieses wird luftleer gepumpt und so der Syrup oder die als Deckmittel angewandte Zuckerlösung in Folge des Luftdrucks durch den Zucker getrieben.

Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Derselbe findet sich in dem Saft vieler Früchte: der Trauben, Feigen, Birnen, Pflaumen, Kirschen u. s. w., ferner im Honig, im diabetischen Harn und einigen anderen thierischen Flüssigkeiten. Der Zuckergehalt der Obstsorten ist sehr verschieden, es enthalten im Durchschnitt an Zucker:

Pfirsiche . . .	1·6	pCt.	Birnen	7.5	pCt.
Aprikosen . .	1·8	„	Aepfel	8·4	„
Himbeeren . .	4·0	„	Sauerkirschen .	8·7	„
Erdbeeren . .	5·7	„	Maulbeeren . .	9·2	„
Johannisbeeren	6·1	„	Süsskirschen .	10·6	„
Stachelbeeren	7·1	„	Trauben . . .	14·9	„

Der Traubenzucker kann künstlich dargestellt werden durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Diastase auf Rohrzucker, Stärkemehl und Gummi, durch Behandeln der Cellulose mit verdünnten Säuren. Derselbe entsteht auch bei Zersetzungen gewisser organischer Verbindungen.

Man stellt denselben aus Honig dar, indem man diesen zuerst mit kaltem Alkohol auszieht und dann durch heissen Alkohol löst, wobei Traubenzucker beim Verdunsten und Abkühlen sich ausscheidet. In gleicher Weise lässt er sich aus Rosinen gewinnen. In sehr bedeutender Menge wird derselbe aus Stärkemehl oder Sägespänen dargestellt. Man kocht Stärkemehl mehrere Stunden in sehr verdünnter Schwefelsäure (1 pCt.) durch eingeleitete Wasserdämpfe, neutralisirt mit Kreide, filtrirt vom ausgeschiedenen Gips und dampft ein. Aus dem sehr concentrirten Syrup setzt sich der Zucker in körnigkrümeligen Massen ab. Dieser Zucker findet zur Bereitung künstlicher Weine, sowie zur Vermehrung des Zuckergehaltes des Mostes eine ausgedehnte Anwendung.

Der Traubenzucker krystallisirt nicht, er bildet körnige, blumenkohlartige Massen, löst sich sehr leicht in Wasser, besonders in kochendem, schwerer in heissem und fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die Lösung schmeckt viel weniger süss als Rohrzuckerlösung. Beim Erwärmen auf 100° verliert er das Krystallwasser und schmilzt bei dieser Temperatur; bei 140° geht er unter Verlust von Wasser in *Caramel* über. Erhitzt man Traubenzuckerlösung mit Kali oder Kalk, so bräunt sich dieselbe und wird schliesslich ganz schwarz. Der Traubenzucker oxydirt leicht und wirkt deshalb reducirend: eine mit Kali und Traubenzucker versetzte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd scheidet beim Erwärmen Kupferoxydul aus. Diese Wirkung des Traubenzuckers kann dazu dienen, denselben neben Rohrzucker zu entdecken, welcher eine alkalische Kupferlösung unverändert lässt. Auch lässt sich aus der Menge des reducirten Kupfersalzes auf den Zuckergehalt einer Lösung schliessen.

Mit Basen (Kalk, Baryt) geht der Traubenzucker ähnliche Verbindungen ein, wie der Rohrzucker. In Berührung mit Hefe wird derselbe in Gährung versetzt, er zerfällt und bildet als Hauptprodukte Kohlensäure und Alkohol: *geistige Gährung*. Ist die Traubenzuckerlösung alkalisch und ist das Ferment

fauler Käse, so geht der Zucker in Milchsäure und schliesslich in Buttersäure über, wobei sich Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt.

Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Derselbe findet sich nur in der Milch der Säugethiere. Um ihn aus derselben darzustellen, scheidet man durch Labmagen zuerst den Käsestoff aus und verdunstet bei mässiger Wärme die klar abgegossene Flüssigkeit, die *Molken,* bis zu einem dicken Syrup. Aus demselben scheiden sich nach längerem Stehen an einem kühlen Orte harte, durchscheinende Krystallkrusten von Milchzucker aus. Man reinigt den Milchzucker durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Derselbe bildet harte, rhombische Krystalle, löst sich in Wasser leicht und schmeckt schwach süss. Bei 130° verliert er das Krystallwasser, ohne zu schmelzen; bei 170° bräunt er sich, bildet Caramel und schmilzt bei 200°. Durch Hefe wird derselbe nur schwierig in Gährung versetzt, aber unter dem Einfluss von Käsestoff geht er in Milchsäure über, worauf das Sauerwerden der Milch beruht.

Ausser den genannten kommen namentlich im Pflanzenreich noch mehre Zuckerarten vor, welche aber entweder mit dem Rohrzucker oder mit dem Traubenzucker in chemischer Beziehung Aehnlichkeit haben und nur von geringer Bedeutung sind.

Stärkemehl $C_6H_{10}O_5$.

Das Stärkemehl (Amylum) kommt im Pflanzenreich sehr verbreitet vor, es findet sich in den Zellen der Pflanzen in rundlichen Körnern von verschiedener Form und Grösse. Reich an Stärkemehl sind die Samen der Cerealien und Hülsenfrüchte, die Kastanien, das Obst, die Knollen der Kartoffeln und anderer Pflanzen, das Mark einiger Palmen u. s. w. Unter dem Mikroskop erscheint die Stärke im Allgemeinen als rundliche Körnchen, welche aus concentrischen Schichten bestehen. Die Grösse der Stärkemehlkörnchen schwankt zwischen 0·004 bis 0·20 Millimeter. Der Durchmesser der Stärke von Kartoffeln ist 0·185 Mm., von Erbsen, Bohnen, Weizen, Mais 0·05 Mm. und von Runkelrübensamen 0·004 Mm. Die Stärke ist weiss, geruch- und geschmacklos und hat das V. G. 1·53. Sie fühlt sich weich und zart an, ist in Wasser und in Alkohol unlöslich. In Wasser von 70° schwillt sie stark auf und bildet, ohne sich zu lösen, *Kleister.* Derselbe wird, wie die Stärke selbst, von Jod intensiv blau gefärbt, die blaue Farbe verschwindet beim Erwärmen der Flüssigkeit, kehrt aber beim Erkalten wieder. Bei anhaltendem Kochen löst sich die Stärke in Wasser auf, erleidet dabei aber Zersetzung.

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich die Stärke nicht, beim Erwärmen auf 110° verliert sie gegen 15 pCt. hygroskopisches Wasser, welches sie bei längerem Liegen an feuchter Luft wieder aufnimmt; bei 160° wird sie in *Dextrin* verwandelt und ist nun in Wasser löslich.

Gewonnen wird Stärke bei uns fast nur aus Kartoffeln und Weizen, erstere enthalten 16—20 pCt., letzterer 60 pCt. Stärkemehl; auch aus Reis, welcher gegen 85 pCt. enthält, stellt man Stärke dar. Um aus Kartoffeln Stärke darzustellen, werden dieselben zerrieben, wodurch die Zellen, welche die Stärke enthalten, zerreissen. Der dünne Brei wird in geneigt liegenden, um ihre Achse drehbaren Cylindersieben mit Hülfe von Bürsten und auffliessendem Wasser ausgewaschen. Die Stärke geht durch die Maschen des Drahtnetzes, während die Zellfaser zurückbleibt und fliesst mit dem Wasser in grosse Bottiche, worin sich dieselbe bald in dichter, fester Schicht zu Boden setzt. Die obere Schicht ist grau und wird als Viehfutter oder zur Branntweinbrennerei verbraucht, die untere weisse Schicht wird auf Gipsplatten getrocknet, wobei die Stärke in basaltartige Säulchen zerspringt.

Bei der Gewinnung der Stärke aus Weizen ist Rücksicht zu nehmen auf den in demselben enthaltenen *Kleber,* eine eiweisshaltige Substanz, welche die Stärke etwas grau färbt. Der Weizen wird in Wasser einige Zeit eingeweicht, bis sich die Körner zwischen den Fingern zerdrücken lassen, dann wird derselbe unter Wasser in leinenen Säcken ausgetreten, wobei die Hülsen in den Säcken zurückbleiben, während die Stärke mit dem Wasser fortgespült wird. Man lässt dieselbe einige Zeit stehen, es bildet sich eine Art Gährungsprocess und in Folge dessen entsteht Milchsäure und Essigsäure, welche den Kleber lösen. Das überstehende saure Wasser wird wiederholt durch neues ersetzt und schliesslich die Stärke getrocknet. In neuerer Zeit wendet man ein anderes Verfahren zur Gewinnung der Weizenstärke an. Hiernach wird Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig angerührt und dieser unter Wasserzufluss auf Sieben geknetet. Der Kleber bleibt zurück und wird, mit Mehl angerührt, zu Suppennudeln u. s. w. verarbeitet. Man kann dieses Verfahren im Kleinen zur Darstellung des Klebers anwenden. Man rührt einen Löffel voll frisches Weizenmehl mit Wasser zu einem dicken Brei an und knetet denselben, in seidenes Beuteltuch gebunden, unter Wasser vorsichtig aus. Die Stärke geht durch das Tuch, der Kleber bleibt als eine gummiartige, elastische Masse zurück.

Die Stärke dient zu Backwaaren, zum Steifen der Wäsche, zur Appretur der Zeuge, zum Verdicken der Farben in der Druckerei, zum Leimen des Papiers und als Kleister zum Kleben, ferner zur Darstellung des Dextrins und Stärkezuckers.

Als eine besondere Sorte Stärke kommt noch in den Handel das *Arrowroot,* welches aus den Wurzelsprossen von Maranta indica, einer in Westindien wachsenden Cannacee gewonnen und namentlich zu Suppen verwandt wird. Aus dem Mark der Sagopalme stellt man den *Sago* her. Die Stämme werden gespalten, das Mark herausgenommen und die daraus dargestellte Stärke feucht durch Metallsiebe gerieben und dadurch gekörnt. Die Körner werden auf einer heissen Platte getrocknet und dadurch zum Theil in Kleister verwandelt. Dieselben behalten beim Kochen mit Wasser ihre rundliche Gestalt und quellen stark auf. Ein grosser Theil des im Handel vorkommen-

den Sagos wird aus Kartoffelstärke gefertigt und bisweilen durch Zusatz unschädlicher Substanzen gefärbt.

In einigen Pflanzen findet sich eine dem Stärkemehl isomere und in seinen Eigenschaften ähnliche Substanz: das *Inulin* und *Lichenin.* Ersteres findet sich in den Knollen von Inula Helenium, Helianthus, Dahlia. Es wird durch Auskochen der Knollen in Wasser erhalten, beim Abkühlen scheidet es sich als feines Pulver aus. Es ist also in heissem Wasser löslich, in kaltem unlöslich, es bildet keinen Kleister, durch Jod wird es nicht gebläut. *Lichenin* (Moosstärke) kommt in einigen Flechten, besonders im isländischen Moos (Cetraria) vor. Beim Auskochen mit Wasser erhält man es als gallerartige Masse, welche durch Jod gelb gefärbt wird und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker übergeht.

Dextrin (Stärkegummi, Leiokom) $C_6H_{10}O_5$, ist eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz, welche aus Stärke auf verschiedene Weise dargestellt werden kann. Wird Stärke auf 225—250° erhitzt, so verwandelt sich dieselbe in Dextrin (Röstgummi). Dasselbe ist aber braun und deshalb zu vielen Anwendungen unbrauchbar. Von weisser Farbe erhält man es, wenn man Stärke mit sehr verdünnter Salpetersäure besprengt und dann auf 80° erhitzt. Es ist farblos oder etwas gelblich gefärbt, in Wasser zu einer dicken, syrupartigen Flüssigkeit löslich. Aus der Auflösung wird es durch Alkohol gefällt, durch Jod röthlich gefärbt. Das Dextrin wird statt des arabischen Gummis als Klebmittel u. s. w. angewandt. Durch verdünnte Säuren geht es in Traubenzucker über. Wenn man Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so verwandelt sich dieselbe erst in Dextrin, dann in Traubenzucker; dieselbe Umwandlung erfährt die Stärke auch durch *Diastase.* Diese ist ein eigenthümlicher Stoff, welcher sich beim Keimen der Gerste (Malz) entwickelt und noch wenig genau bekannt ist. Setzt man Malzmehl zu einem dicken, steifen Kleisterbrei, so wird derselbe sehr bald dünnflüssig und schmeckt nach einiger Zeit süsslich. In der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei bewirkt man die Umwandlung der Stärke des dabei angewandten Getreides oder der Kartoffeln in Zucker durch Gerstenmalz, also durch Diastase. Auch im Speichel ist ein ähnlicher Stoff enthalten, welcher die Stärke in Zucker verwandelt, weshalb das Brot bei längerem Kauen einen süsslichen Geschmack annimmt.

Gummi $C_6H_{10}O_5$.

Mit dem Namen Gummi bezeichnet man eine Anzahl Stoffe, welche mit kaltem Wasser eine dickflüssige, klebrige Auflösung oder Mischung bilden, die aber in Alkohol unlöslich sind. Einige dieser Stoffe lösen sich in Wasser vollständig, andere quellen nur, mit Wasser übergossen, stark auf. Erstere sind die eigentlichen *Gummi, Arabin,* die letzteren nennt man *Pflanzenschleim.* Beide haben eine dem Dextrin und der Stärke isomere Zusammensetzung, sind geruch- und geschmacklos und werden durch verdünnte Säuren nicht in Zucker verwandelt.

Arabin findet sich im Safte vieler Pflanzen und quillt häufig aus der Rinde derselben aus. Es ist besonders reichlich in einigen Acacia-Arten enthalten und unter dem Namen *arabisches Gummi* bekannt. Dasselbe bildet farblose oder gelbliche, glasige, durchsichtige Massen. Es löst sich in Wasser leicht auf, schmeckt fade und reagirt neutral. Aus der Auflösung wird es durch Alkohol gefällt. Es wird zum Kleben, Appretiren, zum Verdicken der Farben und ähnlichen Zwecken gebraucht. Das aus den Kirsch- und Pflaumenbäumen ausfliessende *Kirschgummi* ist ein Gemenge von Pflanzenschleim mit Arabin. Der

Pflanzenschleim quillt im Wasser nur auf, ohne sich zu lösen, er macht das Wasser zähe. Der bekannteste dieser Pflanzenschleime ist der *Traganth,* der aus der Rinde mehrerer Astragalus-Arten quillt. In den Knollen der Orchideen, im Caragheen, in der Wurzel der Althaea, im Leinsamen und den Quittenkörnern findet sich Pflanzenschleim in reichlicher Menge.

Viele Früchte und Wurzeln, z. B. Kirschen, Aepfel, Birnen, Rüben und andere enthalten eine Art Schleim, welcher beim Erkalten nach vorherigem Aufkochen zu einer Gallerte gesteht, er bildet Gelée. Man nennt diese Körper Pflanzengallerte oder *Pektin.* Derselbe bewirkt im Gemenge mit Zucker das Steifwerden der Fruchtsäfte.

Cellulose $C_6H_{10}O_5$.

Die Cellulose oder Holzfaser bildet die feste Wand der Pflanzenzellen. Sie ist meist und besonders im festen Holz von einer Schicht von ähnlicher Beschaffenheit überzogen, inkrustirt, ja bisweilen sind die Zellen ganz und gar damit erfüllt. Am reinsten findet sich dieselbe im Mark einiger Pflanzen, in der Baumwolle und in jungen Pflanzentheilen. Um reine Cellulose darzustellen, wendet man am besten Hollundermark, Leinen oder Baumwolle an, die man nach einander mit Wasser und verdünnter Essigsäure, mit Alkohol und Aether auszieht. Die bei 100° getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$.

Die Cellulose ist durchscheinend, weiss, amorph und je nach der Abstammung von verschiedener Festigkeit. Sie hat das V. G. 1·5, ist in Wasser, Alkohol, Aether und sehr verdünnten Säuren unlöslich. In Kupferoxyd-Ammoniak löst sich dieselbe, wird aber aus dieser Auflösung durch Säuren in farblosen Flocken gefällt. In concentrirter kalter Schwefelsäure quillt die Cellulose auf, löst sich dann und wird durch Wasser aus der Lösung gefällt. Dieser Niederschlag wird durch Jod blau gefärbt, man nennt ihn deshalb *Amyloid.* Dieses Verhalten der Cellulose dient als Erkennungsmittel derselben unter dem Mikroskop. Man befeuchtet die Pflanzenschnitte zuerst mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Jodlösung. Durch Kochen *mit verdünnter* Schwefelsäure verwandelt sich die Cellulose in Traubenzucker.

Taucht man ungeleimtes Papier, welches als ziemlich reine Cellulose zu betrachten ist, einige Minuten in Schwefelsäure vom V. G. 1·70 bei einer Temperatur unter 17°, so wird dasselbe in *vegetablisches Pergament* verwandelt. Es wird in vielem Wasser und zuletzt in stark verdünntem Ammoniak ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Dasselbe gleicht dem thierischen Pergament, ist sehr fest und lässt sich in vielen Fällen statt der thierischen Blasen anwenden. Durch ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Cellulose in *Trinitrocellulose, Schiessbaumwolle,* $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ verwandelt. Zur Herstellung derselben taucht man zerzupfte Baumwolle in ein kaltes Gemisch von gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und Salpetersäure vom V. G. 1·4 und lässt 10 Minuten einwirken. Dann wäscht man die Baumwolle mit vielem Wasser aus, bis sie blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. Die Schiessbaumwolle (auch Pyroxylin genannt) verbrennt bei Berührung mit einem glühenden Körper wie Schiesspulver, aber ohne Rauch und ohne Kohle zu hinterlassen. Sie wird als Ersatz für Schiesspulver angewandt, wirkt aber ungleich kräftiger und zersetzt sich oft bei längerem Liegen, ohne alle äussere Veranlassung. Das Pyroxylin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in einem Gemisch aus Alkohol und Aether löst es sich zu einer dicken, zähen Flüssigkeit, welche man *Collodium* nennt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt es in Form einer feinen, durchsichtigen Haut zurück. Das Collodium findet vorzugsweise in der Photographie eine ausgedehnte Anwendung.

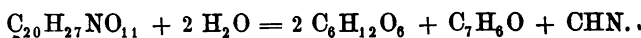
Durch ein schmelzendes Gemenge von Kali- und Natronhydrat wird die Cellulose in Oxalsäure verwandelt und auf diese Weise werden grosse Mengen dieser Säure aus Sägespänen dargestellt (S. 180).

Glycoside.

Einige im Pflanzenreich vorkommende Stoffe enthalten zwar keinen Zucker fertig gebildet, dieser entsteht aber aus denselben unter Aufnahme von Wasser in Folge einer Spaltung, welche unter dem Einfluss gewisser anderer Stoffe vor sich geht. Man nennt diese Verbindungen *Glycoside*. Ausser der schon früher erwähnten Gerbsäure gehören hierher unter andern folgende Körper:

Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3\,H_2O$. Dasselbe findet sich vorzugsweise in den bitteren Mandeln, in den Blättern und frischen Trieben, sowie in den Kernen der Drupaceen, wie z. B. der Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche, in den Kirschlorbeerblättern und andern Pflanzen. Man gewinnt es aus den bittern Mandeln, indem man dieselben zunächst durch Auspressen von dem fetten Oel befreit und dann mit Alkohol auskocht. Die alkoholische Lösung wird eingedampft und aus derselben durch Aether das Amygdalin gefällt, welches aus warmen Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man erhält gegen 3 pCt. von den angewandten bittern Mandeln an Ausbeute.

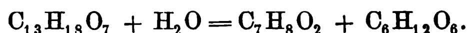
Das Amygdalin ist in Wasser und warmem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in glänzenden, weissen Krystallschuppen. Durch einen eigenthümlichen, in den bittern wie in den süssen Mandeln enthaltenen Stoff, den man als ein Ferment betrachten kann und Synaptase oder *Emulsin* genannt hat, zerfällt es bei Gegenwart von Wasser und bildet Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure:



$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O + CHN.$$

Das Emulsin ist in Alkohol unlöslich, deshalb bleibt es bei der obigen Darstellung des Amygdalins zurück, durch Kochen mit Wasser wird seine Wirkung zerstört. Um Bittermandelöl darzustellen, muss man also die zerstossenen bitteren Mandeln, mit kaltem Wasser angerührt, einige Zeit stehen lassen und dann die Flüssigkeit destilliren (vergl. S. 176).

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$. Dasselbe findet sich in der Rinde der Weiden und Pappeln und im Bibergeil. Um es darzustellen, wird Weidenrinde mit Wasser ausgekocht, unter Zusatz von Bleioxyd stark eingedampft, filtrirt und die syrupdicke Flüssigkeit sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen scheidet sich das Salicin aus. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, die sich in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht lösen und bitter schmecken. Durch Emulsin zerfällt es in wässriger Lösung in *Saligenin* $C_7H_8O_2$ und Zucker:



$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Durch Kochen mit starker Salpetersäure entsteht aus demselben unter andern *Trinitrophenylsäure* $C_6H_3(NO_2)_3O$.

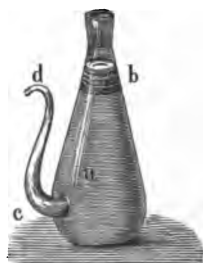
In der Wurzelrinde der Obstbäume kommt ein ähnlicher Stoff vor, welchen man *Phloridzin* $C_{21}H_{24}O_{10} + 2\,H_2O$ genannt hat. In der Rinde der Rosskastanie findet sich *Aeskulin* $C_{21}H_{24}O_{13}$, ein ähnlicher Stoff, welchen man durch Wasser ausziehen kann. Derselbe ertheilt der Lösung in Wasser einen eigenthümlich blauen Schiller: Die Lösung fluorescirt stark. Die Eschenrinde enthält das ebenfalls blau fluorescirende *Fraxin* $C_{27}H_{30}O_{11}$.

VI. Aetherische Oele und Harze.

Die ätherischen Oele sind im Pflanzenreich sehr verbreitete Körper, sie finden sich in allen stark riechenden Pflanzen. Es sind entweder für sich oder mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeiten, seltener bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, die einen starken Geruch besitzen, sich in Wasser *nicht oder schwer*, in Alkohol und Aether leicht lösen. Sie selbst lösen

Fette, Phosphor, Schwefel und machen auf Papier einen Fettfleck, welcher nach einiger Zeit verschwindet. In chemischer Beziehung sind dieselben noch wenig erforscht. Man gewinnt dieselben aus den ölreichen Pflanzentheilen, indem man diese mit Wasser destillirt. Aus dem milchigen Destillat scheidet sich das Oel beim Stehen meist nach oben ab, während ein sehr kleiner Theil des Oels im Wasser gelöst bleibt und diesem seinen Geruch ertheilt. Zur Trennung des Oels von dem zugleich überdestillirenden Wasser bedient man sich zweckmässig der *Florentiner Flasche* Fig. 25. Das Destillat fliesst aus dem Kühler in die Flasche a, das Oel sammelt sich oben bei b an und das Wasser fliesst beständig durch das Rohr c d ab. Einige ätherische Oele bleiben selbst bei 0° noch flüssig, man nennt sie *Eläoptene,* andere sind bei gewöhnlicher oder etwas niedriger Temperatur fest, man nennt sie *Stearoptene,* viele trennen sich bei 0° in einen festen und einen flüssigen Körper, sie sind also Gemenge von beiden. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen ätherischen Oele nennt man auch *Kampherarten.* Bei längerem Stehen an der Luft gehen die ätherischen Oele in harzartige Körper über, sie verharzen. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen die meisten aus Kohlenstoff und Wasserstoff, einige enthalten auch noch Sauerstoff.

Fig. 26.



Die ätherischen Oele dienen zum Auflösen der Harze, zum Verdünnen der Oelfarben und vorzugsweise zu Parfümerien.

Terpentinöl $C_{10}H_{16}$. Dasselbe kommt in vielen Nadelhölzern (Pinus-Arten) vor und wird aus dem Harz gewonnen, welches jene Bäume aus den Einschnitten in die Rinde absondern. Dieses Harz, *Terpentin* genannt, ist ein Gemenge von Terpentinöl mit festen, harzigen Stoffen. Bei der Destillation des Harzes mit Wasser geht das Terpentinöl mit den Wasserdämpfen zugleich über und sammelt sich nach einiger Zeit als klares, durchsichtiges Oel auf der Oberfläche des Wassers an. Das Terpentinöl besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen brennenden Geschmack. Es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und in Aether in jedem Verhältniss löslich, hat das V. G. 0·86 und siedet bei 160°. Die Dampfdichte beträgt 4·698. Es verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Ein Gemenge von 4 Thl. Alkohol mit 1 Thl. Terpentinöl brennt mit starkleuchtender, nicht russender Flamme und wird in besonders construirten Lampen als Beleuchtungsmaterial unter dem Namen Camphin angewandt. Viele in Wasser oder Alkohol schwer lösliche Stoffe lösen sich in Terpentinöl, wie Phosphor, Schwefel, Fette, Harze und andere. Durch längere Berührung mit Luft wird es dickflüssig und zähe und in diesem Zustande als *Zachöl* von den Porcellanmalern angewandt. Schliesslich verharzt es durch Sauerstoffaufnahme.

Aus dem Terpentinöl lassen sich eine grosse Anzahl anderer Verbindungen und Zersetzungsproduckte herstellen:

Terpin $C_{10}H_{20}O_2+H_2O$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung steht, es nimmt die Elemente des Wassers auf, weshalb man diesen Körper auch wohl Terpentinölhydrat genannt hat. Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn man 8 Thl. Terpentinöl, 2 Thl. Salpetersäure vom V. G. 1·25 und 1 Thl. 80 procentigen Weingeist mehrere Tage wiederholt schüttelt. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die durch warmen Alkohol umzukrystallisiren sind. Das Terpin (auch Terpentinkampher genannt) bildet grosse, farblose, durchsichtige Krystalle, die sich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 100° unter Verlust von Krystallwasser.

Salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}HCl$. Leitet man durch frisch destillirtes Terpentinöl trockene Chlorwasserstoffsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit und beim Abkühlen derselben scheiden sich Krystalle ab, welche durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen sind. Es bildet farblose, glänzende Nadeln, welche dem Kampher ähnlich riechen und deshalb künstlicher Kampher genannt werden. Es schmilzt bei 150°, siedet bei 170°, ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und in Aether.

Durch Einwirkung von Chlor erhält man aus Terpentinöl Substitutionsprodukte von kampherartigem Geruch. Concentrirte rauchende Salpetersäure oxydirt das Terpentinöl unter Feuerscheinung, bei gelinderer Einwirkung entstehen flüchtige Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure und andere.

Dem Terpentinöl isomer und in den chemischen Eigenschaften ähnlich sind:

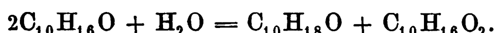
Das *Citronenöl*, welches man durch Destillation der Citronenschalen mit Wasser erhält. Es hat das V. G. 0·85, siedet bei 173° und besitzt den charakteristischen Geruch der Citronen.

Das *Pomeranzenöl* gewinnt man aus den Orangen, das *Bergamottöl* aus Citrus bergamia, das *Nelkenöl* aus Gewürznelken, *Wachholderöl* aus den Wachholderbeeren, das *Copaivaöl* aus Copaivabalsam.

Das *Rosenöl* wird besonders in Persien durch Destillation der Rosenblätter mit Wasser erhalten. In der Kälte erstarrt es theilweise.

Kampher $C_{10}H_{16}O$ findet sich im Holze von Laurus camphora, einem in China und Japan einheimischen Strauche. Das Holz wird mit Wasser destillirt und der rohe Kampher durch Sublimation gereinigt. Derselbe ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische, ziemlich weiche und zähe Masse, welche einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch besitzt, bei 175° schmilzt und bei 205° siedet. Seine Dampfdichte ist 5·32 und sein V. G. im festen Zustande 0·985. Der Kampher löst sich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, aber nicht in Wasser. Wirft man ein Stückchen Kampfer auf reines Wasser, so rotirt es auf demselben. Er verbrennt mit

leuchtender Flamme. Durch heisse Salpetersäure wird der Kampher in eine eigenthümliche Säure, *Kamphersäure* $C_{10}H_{16}O_4$, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung in *Borneokampher* $C_{10}H_{18}O$ und *Kamphinsäure* $C_{10}H_{16}O_2$ verwandelt:



$$2C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{16}O_2.$$

Der Kampher steht also zum Borneokampher in demselben Verhältniss wie Aldehyd zu Alkohol.

Der **Borneokampher** $C_{10}H_{18}O$ kommt im Holze von Dryobalanops camphora auf Borneo vor, ist dem vorigen sehr ähnlich, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Durch Einwirkung warmer Salpetersäure werden ihm 2 Atome Wasserstoff entzogen und er geht in gewöhnlichen Kampher über.

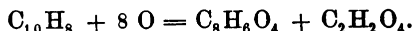
Cumarin $C_9H_6O_2$ findet sich im Waldmeister (Asperula odorata), Ruchgras (Anthoxanthum odoratum), besonders aber in den Tonkabohnen. Aus letzteren gewinnt man dasselbe durch Ausziehen mit heissem Alkohol, beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt das Cumarin in farblosen Säulen, welche aromatisch riechen, bei 50° schmelzen und bei 270° sieden. Der Geruch des Cumarins ist in verdünntem Zustande dem des Waldmeisters gleich und wird dasselbe deshalb zu Maitrankessenz benutzt.

Naphtalin $C_{10}H_8$ entsteht bei der trocknen Destillation organischer Körper und findet sich in grosser Menge im Steinkohlentheer, auch setzt es sich oft in den Reinigungsgefässen des aus Steinkohlen dargestellten Leuchtgases in bedeutenden Massen ab. Das aus den Gasfabriken erhaltene rohe Naphtalin ist eine mit Theer verunreinigte krystallinische Masse von sehr durchdringendem Geruch. Durch vorsichtige Sublimation derselben, in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung der Benzoesäure, erhält man reines Naphtalin. Dasselbe krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Blättern, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 79° und siedet bei 218°, sublimirt aber schon bei viel niedrigerer Temperatur. Seine Dampfdichte ist 4·43. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht. Es lässt sich schwierig entzünden und verbrennt mit stark russender Flamme; Wasserstoff über mässig erwärmtes Naphtalin geleitet verbrennt mit stark leuchtender Flamme und Naphtalindämpfe bedingen wesentlich die Leuchtkraft des Leuchtgases. Das Naphtalin ist interessant durch die grosse Menge Verbindungen und Substitutionsprodukte, welche sich aus demselben darstellen lassen.

Durch Einwirkung von Chlor entsteht zuerst eine flüssige, dann eine feste Verbindung von Naphtalin und Chlor: $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_8Cl_4$. Durch weitere Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsprodukte.

Durck Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entsteht zuerst *Nitronaphtalin* $C_{10}H_7NO_2$, dann Bi- und Trinitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$ und $C_{10}H_5(NO_2)_3$. Das Nitronaphtalin krystallisirt aus warmem Alkohol in

gelben Nadeln, welche beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder Essigsäure und Eisenfeile in *Naphtylamin* $C_{10}H_7NH_2$, eine Base, übergehen. Durch längere und wiederholte Einwirkung der Salpetersäure geht das Naphtalin in *Phtalsäure* $H_2C_8H_4O_4$ über, wobei zugleich Oxalsäure entsteht:



$$C_{10}H_8 + 8\,O = C_8H_6O_4 + C_2H_2O_4.$$

Im Steinkohlentheer finden sich ausser andern Verbindungen noch *Anthracen* $C_{14}N_{10}$ und *Chrysen* $C_{18}H_{12}$ von denen das erstere in Blättchen krystallisirt, bei 213° schmilzt und über 360° siedet. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in einen krystallisirbaren gelben Körper *Anthrachinon* $C_{14}N_8O_2$ verwandelt, welches durch Brom in *Bibromanthrachinon* $C_{14}H_6Br_2O_2$ übergeführt wird. Aus diesem wird durch Zusammenschmelzen mit Aetznatron künstliches *Alizarin* $C_{14}H_8O_4$ erhalten. Dasselbe ist der im *Krapp*, der Wurzel von Rubia tinctoria enthaltene Farbstoff, welcher zur Herstellung des *Türkischroth* angewandt wird.

Petroleum oder Steinöl ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzt und auf Papier wieder veschwindende Fettflecken macht. Es ist keine einfache chemische Verbindung, sondern ein Gemenge vieler dem Aethylen homologer Kohlenwasserstoffe C_6H_{12}, C_7H_{14}, C_8H_{16} mit den dem Grubengas homologen C_6H_{14}, C_8H_{18} u. s. w. Das Petroleum quillt an vielen Stellen aus dem Boden hervor, z. B. am caspischen Meer (Baku), in China, bei Amiano in Italien, bei Sehnden in Hannover am Tegernsee und wird seit 1859 in überaus grosser Menge in Pennsylvanien und Ohio in Nordamerika und in Galizien gewonnen. Das rohe Petroleum ist zur Anwendung als Beleuchtungsmaterial nicht geeignet, es wird der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei die erste Portion schon bei 38° anfängt überzugehen und unter dem Namen Petroleumäther oder *Naphta* in den Handel kommt; wegen seiner grossen Flüchtigkeit ist es zu feuergefährlich, findet aber als Lösungsmittel für gewisse Fette und Harze Verwendung. Das als Lampenöl angewandte Petroleum hat einen Siedepunkt von ungefähr 150° und das V. G. 0·81. Es ist eine hellgelbliche, mit blauem Schiller fluorescirende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser und Alkohol mischt, wohl aber mit Aether und Schwefelkohlenstoff.

Paraffin. Dasselbe wurde zuerst von *Reichenbach* unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes aufgefunden, am reichlichsten erhält man es aus den Destillationsprodukten des Torfs, der Braunkohlen und bituminösen Schiefer; auch findet es sich in manchen Arten von Petroleum. Das Paraffin ist eine weisse oder gelbliche, durchscheinende, wachsartige Masse, welche bei einer Temperatur von 40—53° schmilzt, in Alkohol löslich ist und von Chlor und Salpetersäure schwer angegriffen wird. Dasselbe wird vorzugsweise zu Kerzen benutzt. Es besteht aus einem Gemisch von kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n+2}, welche also dem Grubengas CH_4 homolog sind.

Harze.

Die meisten ätherischen Oele werden bei längerer Berührung mit Luft dickflüssig, zähe, braun und zuletzt zu einem festen Körper. Derselbe Vorgang findet in der Natur statt, die Produkte solcher Veränderungen bilden die *Harze.* Dieselben werden von den Pflanzen meist zugleich mit ätherischen Oelen abgesondert. Sie sind dann noch weich, von honigartiger Consistenz und werden mit dem Namen *Balsame* bezeichnet, oder sie enthalten Pflanzenschleim oder Gummi und bilden die *Gummiharze.* Die Harze werden von den ätherischen Oelen durch Destillation mit Wasser getrennt. Sie sind im Allgemeinen harte, spröde, amorphe Körper von verschiedener Farbe, durchscheinend und meist ohne Geschmack und Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, löslich in Alkohol, in fetten und ätherischen Oelen, einige auch in Aether. Bei höherer Temperatur schmelzen sie und zersetzen sich. Die meisten Harze verhalten sich in chemischer Beziehung wie Säuren, sie verbinden sich direkt mit Alkalien und bilden mit ihnen in Wasser lösliche, salzartige Verbindungen, die sich den Seifen ähnlich verhalten und deshalb auch wohl *Harzseifen* genannt werden. Die in der Natur vorkommenden Harze sind häufig Gemenge verschiedener Harze, welche sich bisweilen gar nicht oder schwer trennen lassen.

Die Harze werden in der Medicin, besonders aber zu Firnissen angewandt, indem man dieselben in einer geeigneten Flüssigkeit löst, auch die Harzseifen finden eine nützliche Verwendung.

Terpentin ist ein Gemenge von Terpentinöl mit Harz und fliesst aus der verletzten Rinde der Pinus-Arten, ist mehr oder weniger dickflüssig und zähe, farblos oder schwach braun gefärbt. Je nach seiner Abstammung kommt es in verschiedener Form und unter verschiedenen Namen im Handel vor: Gemeiner und Venetianischer Terpentin, Canadabalsam u. s. w. Durch Destillation mit Wasser erhält man Terpentinöl und zurückbleibendes weisses Pech, welches geschmolzen *Colophonium* bildet. Gemeiner Terpentin gibt, in Töpfen geschmolzen, Schusterpech. Das Colophonium enthält mehrere Säuren; behandelt man gepulvertes Colophonium mit kaltem Alkohol, so löst sich ein Theil auf. Derselbe ist vorzugsweise *Pininsäure,* aus dem Rückstand löst heisser Alkohol *Sylvinsäure.* Beide sind isomer und haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$, die Pininsäure ist amorph, die Sylvinsäure krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei 140^0 schmelzen und mit Alkalien lösliche, mit alkalischen Erden und Metalloxyden unlösliche Salze bilden.

Dem Terpentin ähnliche Balsame, welche wegen ihres Wohlgeruchs Anwendung in der Parfümerie finden, sind der *Perubalsam,* der *Storax,* der *Tolubalsam,* das *Benzoeharz.*

Copal stammt aus Rhus copalinum und Hymenaea-Arten und ist ein gelbliches, durchscheinendes, hartes Harz von muscheligem Bruch. Von

Alkohol wird dasselbe gelöst, wenn man es vorher schmilzt. In Aether schwillt es auf und löst sich dann in Alkohol, die alkoholische Lösung wird als Firniss benutzt. Das *Elemi-* und *Animeharz* sowie das *Drachenblut* dienen zu gleichem Zweck.

Gummilack fliesst aus der durch den Stich der Coccus laccae verwundeten Rinde einiger Ficus-, Croton- und Mimosa-Arten Ostindiens. Der noch an den Zweigen sitzende heisst *Stocklack,* wird er abgelesen und mit schwacher Kalilauge gekocht eines Theils seines Farbstoffes beraubt, *Körnerlack,* geschmolzen durch kleine Säcke gepresst und in dünne Tafeln ausgegossen, heisst er *Schellack.* Letzterer ist braun, durchscheinend, leicht schmelzbar und löslich in Alkohol. Durch Chlor wird er gebleicht. Mit Terpentin und Mineralfarben, besonders Zinnober, zusammengeschmolzen, bildet er den Siegellack, in Alkohol gelöst den gewöhnlichen Firniss und die Tischlerpolitur.

Bernstein ist ein fossiles Harz, welches aus einer der Braunkohlenformation angehörenden Pinus-Art stammt. Er findet sich vorzugsweise an der preussischen Ostseeküste, ist gelb oder gelbbraun, hart, glänzend, spröde und zeigt einen muschligen Bruch. Durch Reiben wird er elektrisch. Er ist geruchlos, beim Reiben oder besser beim Erhitzen verbreitet er einen angenehmen Geruch. Bei 280° schmilzt er und zersetzt sich bei dieser Temperatur. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich. Nach dem Schmelzen löst er sich in Alkohol und Terpentinöl leicht und gibt einen guten Firniss. Der Bernstein besteht aus zwei verschiedenen Harzen, einem flüchtigen Oel und Bernsteinsäure.

Der Bernstein enthält oft Insekten, Blätter, Blüthen und andere Theile von Pflanzen der Braunkohlenperiode eingeschlossen.

Asphalt ist ein glänzend schwarzes, dem Pech ähnliches, fossiles Harz, welches auf der Erde sehr verbreitet ist. Er findet sich auf dem Wasser des todten Meeres schwimmend, ausserdem in Frankreich, Westfalen, der Schweiz. Er wird geschmolzen, mit Kalk und Sand vermischt, zu einer Art künstlichem Stein verarbeitet und zur Pflasterung verwandt. Zu gleichem Zweck verwendet man jetzt die bei der Destillation des Steinkohlentheers zurückbleibende asphaltartige Masse.

Kautschuk und *Gutta percha* sind den Harzen ähnliche Stoffe, die sich in den Milchsäften gewisser Pflanzen finden.

Kautschuk (Gummi elasticum) ist der eingetrocknete Milchsaft, welcher aus mehreren in Südamerika und Ostindien wachsenden Bäumen, Jatropha elastica, Ficus elastica, Hevea guyanensis und anderen, ausfliesst. Kautschuk ist in dünnen Schichten durchsichtig, gelblichbraun und vollkommen elastisch. In der Kälte wird er hart, aber nicht spröde, beim Erwärmen weich und klebrig, und frische Schnittflächen haften dann aneinander. In Alkohol ist er unlöslich, durch Wasserdampf, Chlor, verdünnte Säuren und Alkalien wird er nicht ver-

ändert, weshalb er in chemischen Laboratorien zur Verbindung von Gasleitungsröhren angewandt wird. Sein V. G. ist 0·925. Er schmilzt bei ungefähr 200° zu einer dunkeln, schmierigen Masse, die beim Erkalten nicht wieder fest wird und brennt mit stark russender Flamme. In der Wärme lässt sich der Kautschuk mit Schwefel zusammenkneten, wodurch er seine Eigenschaften wesentlich ändert und dadurch zu *vulkanisirtem* Kautschuk wird. Am besten taucht man zu dem Zwecke Kautschuk in ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff. Derselbe nimmt 10—15 pCt. Schwefel auf und wird dadurch selbst bei niedriger Temperatur elastisch, klebt nicht zusammen und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des Kautschuks unlöslich. Bei der trocknen Destillation liefert der Kautschuk ein Oel, *Kautschuköl,* worin sich Kautschuk auflöst. Ebenso wirkt reiner Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Man benutzt den Kautschuk zur Darstellung wasserdichter Stoffe, Platten, Röhren. Durch Einkneten von mehr Schwefel (30—60 pCt.), Kreide, Schwerspath und andern Stoffen wird der Kautschuk in eine hornartige, schwarze Masse verwandelt, welche höchst politurfähig ist und sich zu Kämmen, Federhaltern und andern Gegenständen eignet. Es wird diese Masse durch Reiben stark elektrisch und deshalb zu Elektrophoren benutzt.

Gutta percha stammt aus dem Milchsafte von Isonandra gutta aus Ostindien und hat dem Kautschuk ähnliche Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Gutta percha hart und wenig elastisch, erweicht bei 48° und lässt sich bei 60° in beliebige Formen bringen. Ihr V. G. ist 0·979. Sie löst sich in denselben Flüssigkeiten wie Kautschuk und wird zu Röhren für Pumpen und Wasserleitungen, zu Flaschen für Säuren, zu Matrizen in der Galvanoplastik u. s. w. angewandt.

VII. Farbstoffe.

Unter diesem Namen vereinigt man eine Reihe von Verbindungen, welche ihrer chemischen Natur nach sehr verschieden und noch wenig erforscht sind. Sie stimmen nur in dem einen Punkte überein, dass sie in der Färberei Verwendung finden. Viele dieser Stoffe finden sich in der Natur fertig gebildet, andere entstehen auch erst durch einen chemischen Process an Pflanzen- und Thierstoffen. Im Allgemeinen besitzen sie die Eigenschaft, sich mit gewissen Basen wie Thonerde, Zinnoxyd, Eisenoxyd zu verbinden und diese Verbindungen werden, da sie farbig sind, in der Malerei als *Lackfarben* angewandt. Aus ihren Auflösungen in Alkohol und Wasser werden sie durch Thierkohle entfernt, durch Chlor zerstört, durch schweflige Säure bisweilen in farblose Verbindungen übergeführt, welche durch eine särkere Säure, wie Schwefelsäure, wieder zersetzt werden (Rose). Andere

Farbstoffe (Indigo) werden durch schweflige Säure reducirt und dadurch gebleicht.

Die Färberei hat die Aufgabe, die Farbstoffe in der Faser der Zeuge — Seide, Wolle, Baumwolle und Leinen — so zu befestigen, dass sich dieselben nicht durch Wasser und Seife auswaschen lassen.

Je mehr ein Farbstoff diese Bedingung erfüllt und je weniger er durch den Einfluss des Lichtes und der Luft verändert wird, um so *ächter* ist die Farbe. Man theilt die Farbstoffe in *substantive* und *adjective*. Die ersten verbinden sich mit der Zeugfaser direkt, es genügt das Eintauchen des Zeuges in die Lösung des Farbstoffes, um das Zeug zu färben, die Faser entzieht der Lösung den Farbstoff. Es gehören hierher der Indigo und einige schon früher kennen gelernte Farbmaterialien, die Anilinfarben. Andere Farben bedürfen hierzu eines Zwischenmittels, der sog. *Beizen* oder Mordants. Als solche dienen vorzugsweise die Salze der Thonerde, des Eisens, Kupfers und Zinns. Das Beizmittel geht mit der Faser eine mechanische Verbindung ein und der Farbstoff verbindet sich dann mit demselben chemisch. Meist wird durch diese Beizen der Farbton geändert, die Farbe wird lebhafter, in andern Fällen wird die Farbe völlig verändert, es ist daher die Aufgabe des Färbers, die gegenseitige Einwirkung des Farbstoffs und der Beizen genau zu kennen, um einen bestimmten Effekt zu erzielen.

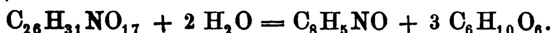
Die wichtigsten Farbstoffe sind folgende:

Indigo. Derselbe war schon den Griechen und Römern bekannt und ist einer der ächtesten Farbstoffe. Er findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, aber nicht als fertiger Farbstoff, sondern dieser bildet sich erst, wenn der Pflanzensaft der Luft ausgesetzt wird. Gewonnen wird der Indigo aus Indigofera-Arten und ist ausserdem enthalten im *Waid* (Isatis tinctoria), Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium und anderen. Zur Herstellung des Indigos werden die frisch geschnittenen Pflanzen in Cisternen mit Wasser übergossen, einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Pflanzen in eine Art Gährung gerathen, sich übelriechende Gase entwickeln und die Flüssigkeit sich grün bis blau färbt. Die Flüssigkeit wird in einen zweiten Behälter gebracht und in demselben gut durchgerührt und geschlagen. Dadurch tritt die Luft besser zu und es scheidet sich der bisher gelöste Farbstoff aus. Der schlammförmige Absatz wird gepresst und getrocknet. Der im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge verschiedener Stoffe, er enthält ausser einigen Mineralbestandtheilen einen rothen und einen braunen Farbstoff (Indigroth und -braun), eine leimartige Substanz und vorzugsweise das Indigblau, welches im guten Indigo bis zu 85 pCt. enthalten ist. Der Indigo ist von tiefblauer Farbe mit kupferfarbigem Glanze, mattem, erdigem Bruch und gibt einen purpurfarbenen Strich.

Die in den oben genannten Pflanzen enthaltene Verbindung, aus welcher durch einen Zersetzungsprocess Indigoblau entsteht, hat man

Indican $C_{26}H_{31}NO_{17}$ genannt. Derselbe lässt sich aus Waid isoliren und hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass er sich durch Schwefelsäure

oder Fermente im Wesentlichen in *Indigglucin* $C_6H_{10}O_6$ und *Indigblau* C_8H_5NO zersetzt:

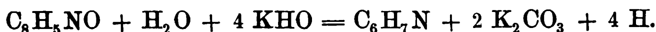


$$C_{26}H_{31}NO_{17} + 2\,H_2O = C_8H_5NO + 3\,C_6H_{10}O_6.$$

Wenn man den Indigo nach einander mit verdünnter Essigsäure, mit Kalilauge und mit Alkohol behandelt, so hinterbleibt das

Indigblau C_8H_5NO. Dasselbe erhält man auch, wenn man zerstossenen Indigo in einer Porcellanschale vorsichtig im Sandbade erhitzt, es bedeckt sich die Oberfläche mit einem Netzwerk von Krystallen, welche man von Zeit zu Zeit entfernt. Hierbei zersetzt sich jedoch ein Theil des Indigos. Auf nassem Wege kann man dasselbe auch darstellen, wenn man pulverisirten Indigo mit Traubenzucker, Aetzkalilauge und Alkohol in einer verschliessbaren Flasche längere Zeit schüttelt. Durch den Traubenzucker wird das Indigblau zu *Indigweiss* reducirt und dieses von der Flüssigkeit gelöst. Giesst man die Lösung von dem Ungelösten klar ab und setzt sie der Luft aus, so findet wieder Oxydation zu Indigblau statt, welches sich ausscheidet. Das durch Sublimation erhaltene Indigblau besteht aus kupferrothen Krystallen, das auf nassem Wege erhaltene ist rein blau, wird aber beim Reiben fast metallisch glänzend. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, nur concentrirte und rauchende Schwefelsäure lösen es auf.

Von verdünnter kochender Salpetersäure wird das Indigblau unter Aufnahme von Sauerstoff in *Isatin* $C_8H_5NO_2$ verwandelt, durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Durch Chlor wird Indigblau entfärbt, es entstehen mehrere Zersetzungsprodukte. Durch Destillation mit Kalihydrat bildet sich Anilin:



$$C_8H_5NO + H_2O + 4\,KHO = C_6H_7N + 2\,K_2CO_3 + 4\,H.$$

Indigweiss (reducirter Indigo) $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Dasselbe ist in der durch Traubenzucker reducirten Lösung von Indigblau enthalten. Wie Traubenzucker wirkt ein Gemenge von Aetzkalk und Eisenvitriol. Man bringt Indigo mit Aetzkalk und Eisenvitriollösung in einer verschlossenen Flasche zusammen, schüttelt, lässt 1—2 Tage stehen und sondert die klare Flüssigkeit ab. Auf Zusatz von Salzsäure fällt das Indigweiss als flockiger Niederschlag, der bei Luftabschluss in einem indifferenten Gase getrocknet wird. Es ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Bei Luftzutritt geht es in Indigblau über, indem Wasserstoff austritt:



$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = 2\,C_8H_5NO + H_2O.$$

Dieser Uebergang des Indigweiss in Indigblau wird zum Färben der Zeuge benutzt. Dieselben werden in eine Lösung von durch Eisenvitriol und Kalk reducirtem Indigo getaucht. Beim Trocknen an der Luft tritt die blaue Färbung ein.

Indigblau-Schwefelsäure $C_8H_5NSO_4$. Die Lösung, welche sich nach mehrtägigem Erwärmen des Indigblaus mit der 15fachen Menge concen-

trirter Schwefelsäure bildet, wird mit 50 Thl. Wasser verdünnt, filtrirt und mit Wolle längere Zeit bei gelinder Wärme in Berührung gebracht. Die Indigschwefelsäure setzt sich auf der Wolle ab, welche nach Waschen mit Wasser mit verdünntem kohlensaurem Ammon erwärmt wird. Die Säure löst sich in diesem auf und wird durch essigsaures Bleioxyd als indigschwefelsaures Bleioxyd gefällt. Durch Zersetzen dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säure in Wasser gelöst, beim Verdunsten der Lösung bleibt dieselbe als amorphe blaue Masse zurück. Sie ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, wird durch Reduktionsmittel entfärbt, bei Luftzutritt wieder blau.

Das **indigblau-schwefelsaure Kali** $C_8H_4KNSO_4$ ist unter dem Namen *Indigcarmin* oder löslicher Indigo bekannt. Man erhält es durch Auflösen des Indigos in Schwefelsäure und Zusetzen von kohlensaurem Kali als blauen Niederschlag, der in Wasser löslich, in Salzlösungen und Alkohol unlöslich ist. Die Auflösung des Indigos in Schwefelsäure wendet man in der Färberei an und das dadurch erzeugte Blau ist unter dem Namen *sächsisch Blau* bekannt.

Aus einer grossen Anzahl von Flechten gewinnt man Stoffe, welche in der Färberei Verwendung finden. Für die Chemie ist einer der interessantesten der *Lackmus*. Man gewinnt denselben aus mehreren Flechten, indem man dieselben pulverisirt, mit Harn übergossen der Verwesung überlässt. Dann setzt man Kalk zu, und wenn die blaue Färbung eingetreten ist, formt man aus der Masse mit Kreide oder Thon kleine Würfelchen. Der Farbstoff des Lackmus ist im freien Zustande roth, wird aber durch Basen blau gefärbt, welche Eigenschaft seine Anwendung als Reagens bedingt.

Die unter dem Namen *Farbhölzer* (Rothholz, Gelbholz, Blauholz) bekannten Stoffe enthalten eigenthümliche farbige Verbindungen, welche meist in Wasser gelöst, zum Färben der Wolle und Baumwolle angewandt werden, aber wenig ächte Farben geben.

Carmin ist ein prächtig rother Farbstoff, welcher sich in der Cochenille, der auf verschiedenen Cactus-Arten lebenden Coccus cacti findet. Um den Farbstoff zu isoliren, zieht man die gepulverte Cochenille mit heissem Wasser aus, fällt mit essigsaurem Bleioxyd und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt Carmin als eine rothe Masse, die schwach saure Eigenschaften besitzt und mit Blei-, Kupfer- und Zinklösungen rothe Niederschläge gibt. Carmin dient zum Färben von Wolle und Seide, die Lösung in Ammoniak gibt mit Gummi verdickt eine schöne, rothe Dinte.

In den Blättern der Pflanzen sowie in den Blumenblättern finden sich grüne, rothe, blaue, gelbe u. s. w. Farbstoffe, welche sehr unbeständig und nicht hinreichend bekannt sind. Die grüne Farbe der Blätter rührt von einem sehr verbreiteten Farbstoff her, den man *Chlorophyll* genannt hat. Man kann dasselbe besonders aus Gras durch Aether ausziehen und es bleibt beim Verdunsten des Aethers verunreinigt mit andern Substanzen

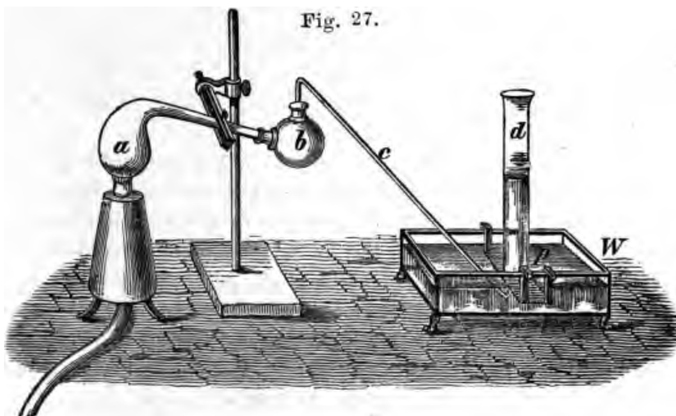
als grüne Masse zurück. Dieselbe löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure, die Lösung ist im auffallenden Lichte grün, im durchgehenden roth. Durch Wasser wird es aus der Lösung in Säuren wieder ausgeschieden.

VIII. Thierstoffe.

Der Körper der Thiere und Menschen besteht aus einer grossen Menge von Stoffen, welche eine sehr complicirte Zusammensetzung haben und deren chemische Natur noch wenig bekannt ist. Es finden sich im Thierkörper Stoffe aus allen drei Aggregatzuständen, feste, flüssige und gasförmige. Im Allgemeinen besteht der Körper der höher organisirten Thiere und der Menschen aus 30 pCt. festen und 70 pCt. flüssigen Stoffen, Wasser. Stoffe, welche den thierischen Körper in hervorragender Weise zusammensetzen, sind: *Knochen, Fleisch, Haut, Fett, Blut, Milch, Speichel, Magensaft* und andere. Die

Knochen, welche als das Gerippe dem Körper Festigkeit und Gestalt geben, bestehen zu $^2/_3$ ihres Gewichtes aus Knochenerde und zu $^1/_3$ aus organischer Substanz, dem sog. leimgebenden Gewebe. In den weniger festen Knochen und denen jüngerer Thiere ist weniger Knochenerde, aber

Fig. 27.



mehr organische Substanz enthalten. Die Analyse eines trocknen Menschenknochens ergab: 60·0 phosphorsaurer Kalk, 3·5 Fluorcalcium, 6·4 kohlensaurer Kalk, 1·2 kohlensaure Magnesia, 1·3 Fett und 27·6 leimgebendes Gewebe. Wenn man Knochen unter Luftzutritt glüht, so verbrennt die organische Substanz, und es bleibt die Knochenerde in Form des Knochens

als weisse Masse zurück, *Knochenasche*, welche zur Darstellung von Phosphor dient (S. 38). Glüht man Knochen unter Luftabschluss (etwa in einem Apparat, wie Fig. 27), so erhält man neben gasförmigen Körpern ein theerartiges Destillat von sehr üblem Geruch, welches *Thieröl* genannt wird, und es hinterbleibt eine schwarze Masse, welche Knochenerde und Kohle enthält, sog. *Knochenkohle*, welche zur Entfärbung von Flüssigkeiten sehr geeignet ist.

Durch Kochen der Knochen in Wasser bei höherem Druck, im papinianischen Topf, wird die organische Substanz als Leim gelöst, und die Knochenerde bleibt zurück. Legt man einen Knochen in kalte, verdünnte Salzsäure, so löst sich die Knochenerde auf, und nach einiger Zeit erhält man das leimgebende Gewebe als elastische, biegsame Masse von der Form des Knochens, aus der durch längeres Liegen in vielem kalten Wasser die saure Flüssigkeit ausgewaschen werden kann.

Man verwendet die Knochen zu Drechsler-Arbeiten, zur Darstellung von Phosphor, Knochenkohle, Leim und pulverisirt als wirksames Düngmittel.

Wenn man die beim Behandeln der Knochen mit Salzsäure zurückbleibende elastische Masse mit Wasser längere Zeit kocht, so löst sie sich auf, und die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer mehr oder weniger steifen Gallerte. Die Masse ist in *Leim* umgewandelt, die Gallerte liefert bei völligem Austrocknen eine feste, spröde, durchscheinende, geruch- und geschmacklose Masse. welche in kaltem Wasser aufquillt und sich in heissem Wasser unverändert löst. Eine ähnliche Umwandlung erfahren mehrere thierische Stoffe durch Kochen mit Wasser, wie Häute, Sehnen, Horn, Knorpel, Pferdehufe, die Schwimmblase der Fische und andere. Der aus denselben erzeugte Leim zeigt nach der Art der Darstellung und nach seinem Ursprunge einige Unterschiede und man unterscheidet wohl zwischen Knochen- oder Hautleim (*Glutin*) und Knorpelleim (*Chondrin*). Zur Darstellung vom Leim verwendet man gewöhnlich Hautabfälle, alte Handschuhe, Hasen- und Kaninchenfelle, Pergamentschnitzel und Sehnen. Die zur Leimfabrikation bestimmten Substanzen werden in Kalkmilch einige Tage eingeweicht, wodurch sie auch vor Fäulniss geschützt werden. Dann werden sie in fliessendem Wasser ausgewaschen und in einem Kessel mit Wasser anhaltend gekocht bis sie sich lösen. Die unlöslichen Verunreinigungen werden abgeschöpft, die heisse Lösung in eine Kufe gelassen und von den sich zu Boden setzenden festen Theilen in Formen abgegossen, in welchen der Leim beim Erkalten zu einer steifen Gallerte erstarrt. Diese wird in Tafeln geschnitten und an der Luft auf Netztgeflecht von Bindfäden getrocknet, wodurch die Leimtafeln erhalten werden. Die Blase des gemeinen Stör kommt unter dem Namen *Hausenblase* in den Handel, dieselbe liefert beim Kochen mit Wasser eine farblose Leimlösung.

Der Leim ist nur in heissem Wasser löslich, die Lösung gelatinirt beim Erkalten und schon durch 1 pCt. Leim wird das Wasser gallertartig. In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich. Aus der Leimlösung fällt Gerbsäure einen weissen, käsigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Auch

die noch nicht zu Leim umgewandelten, leimgebenden Gewebe gehen eine Art Verbindung mit Gerbsäure ein, diese wird durch jene, z. B. durch ein Stück Haut, vollständig aus einer Lösung aufgesogen und die Haut dadurch in *Leder* verwandelt. Beim Erhitzen schmilzt der Leim, zersetzt sich in höherer Temperatur und entwickelt unter Zurücklassung von viel Kohle übelriechende Gase.

Wenn man Leim in seinem gleichen Gewicht Wasser löst und $^1/_5$ Salpetersäure zusetzt, so bleibt die Lösung auch nach dem Erkalten flüssig, sie bildet flüssigen Leim, ein sehr viel angewandtes Klebmittel. Auch concentrirte Essigsäure wirkt in ähnlicher Weise. Mit Zucker und Gummi vermischt bildet der Leim den sog. Mundleim.

Die thierischen Häute werden ausser zur Leimfabrikation vorzugsweise zur Herstellung von Leder verwandt. Dieselben werden nämlich durch Aufnahme gewisser Stoffe biegsam, geschmeidig und dauerhaft und widerstehen der Fäulniss vollständig. Die Häute in diesen Zustand zu versetzen ist die Aufgabe der *Gerberei.* Man unterscheidet 3 Arten Gerberei: *Loh-, Weiss-* und *Sämisch-Gerberei.* Das lohgare Leder wird durch Eintauchen der Häute in eine Lösung von Gerbsäure (erhalten aus Eichenrinde, Lohe) dargestellt, durch Behandeln der Häute mit Alaun- und Kochsalzlösung wird weissgares und durch Einreiben und Walken mit Fett sämischgares Leder erhalten. Das

Fleisch besteht der Hauptsache nach aus Muskelfasern, Fett, Zellgewebe, Nerven und Blutgefässen, deren flüssiger Inhalt die Farbe des Fleisches bedingt. Diese verschiedenen Bestandtheile schliessen eine Flüssigkeit ein, welche kurze Zeit nach dem Tode des Thieres von freier Milchsäure sauer reagirt. Das Fleisch besteht im Allgemeinen aus 77 pCt. Wasser, 17 pCt. eigentlicher Muskelfaser, *Fibrin,* nebst Gefässen und Zellgeweben, 3 pCt. löslicher organischer Verbindungen und 3 pCt. unorganischer Salze (Chloralkalien und Phosphaten).

Das Fibrin ist von eiweissartiger Zusammensetzung, in verdünnter Salzsäure löslich und fällt aus der Auflösung beim Neutralisiren mit Kali als gallertartige Masse. Die durch Auspressen des gehackten Fleisches erhaltene Flüssigkeit enthält alle löslichen Bestandtheile des Fleisches und ist durch Blut röthlich gefärbt. Beim Erhitzen auf 90° scheidet sich Eiweiss durch Gerinnen aus. Eine ähnliche Fleischbrühe erhält man durch Kochen des Fleisches mit Wasser und nachheriges Eindampfen im Wasserbade. Sie bildet eine gelblich-braune, syrupartige Flüssigkeit, den sog. *Fleischextrakt,* welcher in neuerer Zeit nach *Liebig*'s Vorschrift in Südamerika in grossen Quantitäten bereitet wird. Aus 32 Pfund Ochsenfleisch erhält man 1 Pfund Extrakt, welcher, in kleinen Quantitäten manchen Suppen zugesetzt, dieselben erheblich verbessert. Das Fleisch wird entweder gekocht oder gebraten. Dadurch erleidet es eine wesentliche Veränderung. Durch Kochen mit Wasser entzieht man demselben alle löslichen Bestandtheile und man erhält dadurch eine Fleischbrühe, welche um so kräftiger wird, je feiner gehackt

man das Fleisch in kaltes Wasser bringt und dann die Temperatur nur langsam bis zum Sieden steigert. Bringt man grosse Fleischstücke in heisses Wasser, so coagulirt das Eiweiss an der Oberfläche und hält dadurch einen grossen Theil der löslichen Stoffe im Fleisch zurück. Beim Braten des Fleisches bleiben, die löslichen Bestandtheile aus demselben Grunde im Fleisch zurück. Durch die hohe Temperatur, welcher das Fleisch während des Bratens ausgesetzt ist, entsteht unter andern Essigsäure, welche das Fleisch weicher und verdaulicher macht. Das

Blut ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, in welcher rothe scheibenförmige Körperchen, die *Blutkügelchen,* suspendirt sind, denen das Blut seine rothe Farbe verdankt. Es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch, einen faden, etwas salzigen Geschmack und reagirt alkalisch von einem Gehalt an phosphorsaurem und kohlensaurem Natron. Sein V. G. ist 1·05. Das Blut enthält gegen 80 pCt. Wasser und 20 pCt. feste Bestandtheile. Man unterscheidet zwischen dem *hellrothen, arteriellen* Blute, welches vom Herzen in die entferntesten Capillargefässe getrieben wird, und dem *dunkelrothen, venösen* Blute, welches zu dem Herzen zurückströmt. Das arterielle Blut nimmt in den Lungen Sauerstoff auf und wird dadurch heller, während Kohlensäure aus demselben entweicht und ausgeathmet wird. Man kann das Blut betrachten als eine Auflösung von Eiweiss, einem den Fleischfaserstoff ähnlichen Fibrin, einigen alkalischen Salzen und stickstoffhaltigen Verbindungen in Wasser, in welcher Lösung die Blutkörperchen suspendirt sind. Tritt das Blut aus dem Organismus aus, so verändert es sich schon nach 2 bis 3 Minuten, es scheidet sich das Fibrin als eine geronnene Masse aus, welche die Blutkügelchen einschliesst und damit den sog. *Blutkuchen* bildet, von welchem sich die fast farblose Flüssigkeit, das *Blutwasser* oder *Serum,* abscheidet. Wenn man frisch gelassenes Blut während des Erkaltens schlägt, so scheidet sich das Fibrin in Flocken ab und die Flüssigkeit bleibt von den Blutkügelchen roth. Kocht man das Blutserum, so coagulirt das darin enthaltene Eiweiss und bildet, indem es die vorhandenen Blutkörperchen einschliesst, ein schmutziges Gerinsel. Dieses Verhaltens wegen wird das Blut zum Klären trüber Flüssigkeiten, wie des Syrups in der Zuckersiederei benutzt. Die Blutkügelchen haben, je nach den Thieren, aus welchen sie stammen, eine verschiedene Grösse und Gestalt, die des Menschen haben ungefähr 0·008 Mm., die des Frosches 0·025 Mm. Durchmesser. In einem Kubikmillimeter Menschenblut sind gegen 5,000,000 Blutkügelchen. Dieselben enthalten eine erhebliche Menge Eisen.

Die **Milch** ist zu betrachten als eine wässerige Auflösung von Caseïn Milchzucker, Salzen und anderen Stoffen, in welcher kleine Fetttröpfchen schwimmen. Von diesen rührt auch die weisse Farbe der Milch her. Die Zusammensetzung der Milch variirt mit dem Thiere und mit der Lebensweise desselben. Es ist durch wiederholte Versuche festgestellt, dass gewisse Bestandtheile der Nahrungsstoffe, besonders Arzneistoffe, sich in der Milch wiederfinden. Im Allgemeinen besteht die Kuhmilch aus 86 pCt. Wasser, 4·5 pCt.

Caseïn, 0·5 pCt. Albumin, 4·5 pCt. Butter, 4·0 pCt. Milchzucker, 0·5 pCt. Salzen. Letztere enthalten vorzugsweise phosphorsaures Kali, Chlornatrium, phosphorsauren Kalk und etwas Eisen. Die frische Milch reagirt schwach alkalisch von kohlensaurem Kali und hat ein V. G. = 1·01 bis 1·04. In der Ruhe bildet sich auf der Oberfläche eine Schicht, indem die Fettkügelchen sich oben ansammeln und den *Rahm* oder die Sahne bilden, während die unten stehende Milch wegen ihres geringeren Gehaltes an Fettkügelchen bläulich erscheint. Bei längerer Berührung mit warmer Luft geht der Milchzucker in Milchsäure über, und das Caseïn scheidet sich als dicke, gleichsam geronnene Masse aus, die Milch nimmt einen sauren Geschmack an. Ein ähnliches Gerinnen der Milch bewirkt man selbst in frischer Milch in sehr kurzer Zeit durch Zusatz von *Laab*. Dieses ist ein Stückchen eines ausgewaschenen Kälbermagens, oder warmes Wasser, welches mit Kälbermagen in Berührung gestanden. Das Caseïn bildet dicke, weisse Klumpen, welche zur Käsebereitung (Quark) verwandt werden. In der Flüssigkeit bleiben Milchzucker und einige Salze gelöst, dieselbe wird als *Molken* getrunken. Durch Kochen wird die Säuerung und das Gerinnen der Milch verzögert, kocht man aber schon etwas saure Milch, so gerinnt sie augenblicklich. Aus den aus süsser Milch durch Laab erhaltenen Molken stellt man durch Eindampfen Milchzucker dar.

Die Milch dient vorzugsweise als Nahrungsmittel, sie ist von ähnlicher Zusammensetzung wie das Blut und enthält alle zum Leben erforderlichen Bestandtheile, ferner stellt man aus derselben Butter und Käse dar.

Butter wird aus Rahm gewonnen, indem man denselben tüchtig schüttelt oder schlägt, am besten bei 20—22° C., dadurch ballen sich die Fetttröpfchen zu Klumpen zusammen. Durch Auskneten mit Wasser entfernt man die in der Butter noch enthaltene Milch und macht sie durch einen Zusatz von Kochsalz haltbarer und schmackhafter. Die Butter ist ein Fett, welches vorzugsweise aus palmitin- und buttersaurem Glycerin besteht.

Käse wird aus dem Gerinsel der sauren oder auch frischen Milch bereitet, indem man dasselbe von der Flüssigkeit trennt, gut durchknetet und einer Art Fäulnissprocess, dem *Reifen*, überlässt. Der Käse enthält vorzugsweise *Caseïn* oder Käsestoff. Dieser besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel und ist in chemischer Beziehung dem Eiweiss ähnlich. Im frischen Zustande ist das Caseïn eine weisse, zusammenbackende Masse, getrocknet von hornartiger Beschaffenheit. In Wasser ist es unlöslich, es löst sich aber darin, wenn dasselbe sehr kleine Mengen Säure oder Alkali enthält. Seine Lösungen coaguliren nicht beim Erhitzen.

Das **Eiweiss**, *Albumin*. An den Eiern der Vögel unterscheiden wir 3 Theile: die *Schale*, das *Weisse* und das *Dotter*. Die Schale besteht aus kohlensaurem Kalk und etwas organischer Substanz. Das Weisse besteht aus Zellen, welche eine alkalisch reagirende, schleimige Flüssigkeit einschliessen: das Eiweiss oder Albumin. Dieses enthält gegen 87 pCt. Wasser und 13 pCt. fester Bestandtheile. Der beim Trocknen des Eiweiss erhaltene feste Rückstand besteht aus Kohlenstoff 53·3, Wasserstoff 7·4, Stickstoff 15·5, Sauerstoff 22·2 und Schwefel 1·6 und enthält kleine Mengen Kochsalz, phosphorsaures

Alkali und Kalkverbindungen. Es ist in Wasser löslich, besonders wenn dasselbe Alkalisalze enthält. Beim Erhitzen auf 60° coagulirt es, dasselbe bewirkt auch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, aber nicht Essigsäure und c Phosphorsäure. Wegen der Eigenschaft, in der Siedehitze zu gerinnen und die in der Flüssigkeit suspendirten Schmutztheilchen einzuschliessen, wendet man es zum Klären trüber Flüssigkeiten an. Sonst dient es als Nahrungsmittel, zum Appretiren, Kleben, mit Kalk vermengt als Kitt. Das Eidotter besteht vorzugsweise aus Albumin, etwas Caseïn und einem phosphorhaltigen Fette.

In gewissen Pflanzentheilen, namentlich den Samen, finden sich Stoffe welche dem im Thierkörper vorkommenden Fibrin, Albumin und Caseïn ähnlich sind. Das *Pflanzenfibrin* ist der Hauptbestandtheil des im Mehl enthaltenen *Klebers,* dessen Gewinnung S. 228 mitgetheilt ist. Der Kleber ist eine gummiartige, fadenziehende Masse, welchem der Mehlteig seine elastische und zähe Beschaffenheit verdankt. Er enthält wie das Thierfibrin Stickstoff und Schwefel und der Nahrungswerth des Brotes ist zum Theil dem Gehalt an Kleber zuzuschreiben.

Das *Pflanzenalbumin* findet sich in den Pflanzensäften gelöst, es gerinnt wie das Thieralbumin in der Siedehitze. Der Saft der Kartoffeln, der durch Wasser erhaltene Auszug aus Weizen- und Gerstenmehl enthalten dasselbe.

Das *Pflanzencaseïn* findet sich besonders in den Hülsenfrüchten und man nennt es deshalb *Legumin.* Man kann es aus Bohnen- oder Linsenmehl darstellen, indem man dasselbe mit warmem Wasser digerirt, die Flüssigkeit von dem Stärkemehl abgiesst und durch Essigsäure das Legumin fällt. Dasselbe scheidet sich durch Kochen nicht aus der Lösung, coagulirt aber durch Laab und ist überhaupt dem Caseïn der Milch sehr ähnlich. Der

Speichel ist eine farblose, etwas trübe, schleimige Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und keinen Geruch und Geschmack besitzt. Derselbe wird von in der Mundhöhle befindlichen Drüsen abgesondert und enthält als wesentlichen Bestandtheil einen Stoff, welcher im Stande ist, Stärkemehl in Dextrin und Zucker überzuführen, dasselbe also löslich zu machen. Der

Magensaft ist eine von der Magenschleimhaut abgesonderte, klare Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, salzig-säuerlich schmeckt und sauer reagirt. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten gegen 1 pCt. fester Bestandtheile und enthält neben verschiedenen Alkalisalzen, Milch- und Salzsäure, einen eigenthümlichen Stoff, *Pepsin* genannt, welchem man die auflösende und verdauende Wirkung des Magensaftes zuschreibt. Der Magensaft löst nur eiweissartige Körper und Fleisch, wirkt aber nicht auf Stärkemehl und Zucker verändernd ein.

Anhang.

I. Maassanalyse.

(Titrirverfahren.)

Um die Menge eines Grundstoffs oder einer Verbindung in einer gegebenen Substanz zu bestimmen, kann man zwei Wege einschlagen: die *Gewichtsanalyse* und die *Maassanalyse*. Bei der ersten wird der betreffende Stoff aus seiner Auflösung durch ein geeignetes Reagens, welches man im Ueberschuss zusetzt, in einer wägbaren Form vollständig ausgeschieden. So wird z. B. aus einer Lösung Silber durch zugesetzte überschüssige Kochsalzlösung als Chlorsilber gefällt, dieses abfiltrirt, getrocknet, gewogen und durch eine stöchiometrische Rechnung der Silbergehalt gefunden.

Durch die Maassanalyse gelangt man zu demselben Resultat, indem man die zur Vollendung einer Reaktion *gerade erforderliche Menge* eines Reagens zusetzt und aus dieser zu messenden Menge das Gewicht des fraglichen Stoffs berechnet. Das Reagens wendet man in einer Lösung von bekanntem Gehalt an und misst das Volumen der verbrauchten Lösung. Es ist hierbei nothwendig, dass man das Ende der Reaktion an einer in der Flüssigkeit auftretenden Erscheinung (Veränderung der Farbe, Bildung oder Verschwinden eines Niederschlages) erkennen kann. Ein Beispiel wird das Princip am besten erläutern.

Bekanntlich verbinden sich 108 Gwth. Silber mit 35·5 Gwth. Chlor. Hat man nun in 1000 CC. Flüssigkeit obige Menge Silber (in Salpetersäure gelöst) und in derselben Menge Wasser 35·5 Gwth. Chlor (an Natrium gebunden) aufgelöst und vermischt diese beiden Lösungen, so wird sich sämmtliches Chlor mit sämmtlichem Silber zu Chlorsilber verbinden und die nach dem Schütteln überstehende, klare Flüssigkeit weder Silber noch Chlor enthalten. Ein Gleiches wird eintreten, wenn man gleiche Volumina beider Flüssigkeiten mischt, Chlor und Silber werden sich gerade ausfällen. Es folgt aber ferner, dass wenn man von der obigen Chlorlösung eine bestimmte Menge z. B. $\frac{1}{100}$ derselben oder 10 CC. zu einer Silberlösung setzt, das im Niederschlag enthaltene Silber $= \frac{1}{100} \cdot 108$ oder $0{\cdot}108 \cdot 10$ ist, also überhaupt bei Zusatz von x CC. $= 0{\cdot}108 \cdot x$ ist. Setzt man also zu einer Silberlösung von unbekanntem Gehalt,

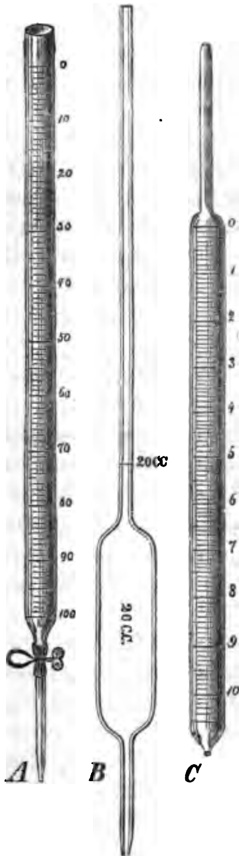
so lange von obiger Chlor-(Kochsalz-)lösung, als noch ein Niederschlag entsteht, so lässt sich aus der Menge verbrauchter Lösung die Menge des gelösten Silbers berechnen.

Die Maassanalyse empfiehlt sich durch Schnelligkeit der Ausführung und durch Genauigkeit.

Zur Messung der Flüssigkeitsvolumina dienen folgende Apparate:

1. *Büretten.* Diese sind cylindrische, oben offene Glasröhren, welche, von oben anfangend, in ganze oder halbe Cubikcentimeter getheilt sind. (Die Theilung wird durch Flusssäure eingeätzt). Ueber einer unten angebrachten Verengung des Rohres steckt ein kurzes Kautschukrohr, welches am andern Ende ein kurzes Glasrohr mit feiner Spitze hält. Der mittlere Theil des Kautschukrohres ist durch eine Klemme — *Quetschhahn* — zusammengedrückt und dadurch das Rohr unten geschlossen, Fig. 28 A. Durch einen gelinden Druck auf den Quetschhahn kann man die Flüssigkeit tropfenweise und in stärkerem Strahl auslaufen lassen. Eine einfache Ablesung ergibt das Volumen der abgelassenen Flüssigkeit.

Fig. 28.



2. *Pipetten*, Messpipetten, sind cylindrische, in CC. getheilte Glasröhren, welche unten in eine feine Spitze auslaufen und oben etwas verengt sind, Fig. 28 C. Dieselben sind Stechheber und werden durch Saugen gefüllt, indem man das untere Ende in die Flüssigkeit taucht. Durch Verschliessen der oberen Oeffnung mit dem Zeigefinger hält man die Flüssigkeit in der Pipette und durch gelinderen Druck kann man dieselbe mit jeder beliebigen Geschwindigkeit ausfliessen lassen. Fig. 28 B ist eine *Vollpipette*, dieselbe fasst bis zu einer am Halse befindlichen Marke genau 20 CC. In derselben Weise hat man Vollpipetten von 1, 2, 5, 10, 25 und 50CC. Inhalt zum raschen Abmessen der betreffenden Flüssigkeitsvolumina.

Die zu maassanalytischen Versuchen angewendeten Lösungen heissen *Probelösungen*, und wenn diese im Liter ein Verbindungsgewicht wirksamer Substanz in Grammen enthalten, so nennt man sie *Normallösungen*; Lösungen, welche nur $^1/_{10}$ Verbindungsgewicht enthalten, nennt man Zehentnormallösungen oder *Zehentlösungen*. Die Anzahl Gramme wirksamer Substanz, welche in 1 Liter Lösung enthalten ist, nennt man den *Titer* der Lösung und überhaupt Lösungen von bekanntem Gehalt *titrirte* Lösungen. Einige nicht haltbare — nicht titerbeständige — Lösungen, können nicht von einem ganz bestimmten Gehalt her-

gestellt werden, es ist deren Titer durch besondere Versuche vor der Anwendung zu ermitteln.

Einige der wichtigsten Methoden der Maassanalyse sind folgende:

Silberbestimmung.

Das Princip derselben ist schon oben auseinandergesetzt. Die Probeflüssigkeiten sind:

1. Eine *Zehentkochsalzlösung:* 5·85 Grm. ($^1/_{10}$ Vrbg.) reines verknistertes Kochsalz wird in Wasser gelöst und die *Lösung zum Liter aufgefüllt.* Man bedient sich hierzu einer Kochflasche mit engem, langem Halse, welche bis zu einer am Halze angebrachten Marke genau 1 Liter Inhalt hat. Man schüttet das abgewogene Kochsalz in diese Literflasche, fügt etwas destillirtes Wasser zu, löst durch Umschütteln und füllt dann die Flasche bis zur Marke mit Wasser. Durch Schütteln wird die Lösung homogen.

2. Eine *Zehentsilberlösung.* 10·8 Grm. chemisch reines Silber wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und diese Lösung zum Liter aufgefüllt. Statt 10·8 Grm. Silber kann man auch 17·0 Grm. salpetersaures Silberoxyd zum Liter auflösen, da diese 10·8 Grm. Silber enthalten.

Die Lösungen 1 und 2 zu gleichen Volumen vermischt, müssen eine chlor- und silberfreie Flüssigkeit geben.

Zur Bestimmung des Silbergehalts einer Substanz (Legirung, Münze) löst man eine abgewogene Menge von 0·5 — 1·5 Grm. in möglichst wenig Salpetersäure, giesst dieselbe in ein mit Glasstöpsel verschliessbares Glas und setzt aus einer Quetschhahnbürette einige CC. obiger Kochsalzlösung zu und schüttelt tüchtig: das entstandene Chlorsilber ballt sich zusammen, setzt sich zu Boden und man kann jetzt zu der überstehenden klaren Flüssigkeit wieder 1 CC. Kochsalzlösung setzen. Entsteht dadurch noch ein Niederschlag, so schüttelt man wieder und fährt mit Zusetzen und Schütteln fort, bis auf Zusatz eines folgenden CC. Kochsalzlösung keine weitere Trübung erfolgt. Aus der Anzahl verbrauchter CC. Kochsalzlösung lässt sich der Silbergehalt berechnen. Nach einiger Uebung im Titriren geht der Versuch sehr rasch von statten. Bisweilen führt man auch zwei Versuche hintereinander aus, der erste dient zur annähernden Ermittlung der zur Ausfällung des Silbers nöthigen Menge Probelösung. Bei dem zweiten Versuch verwendet man sogleich die nöthige Menge bis auf 1 CC., und fügt den letzten Rest in Mengen von je $^1/_{10}$ CC zu. Ein Beispiel mag das Verfahren am besten erläutern:

Eine kleine, blanke Silbermünze wog 1·103 Grm., dieselbe wurde in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung in ein kleines mit Glasstöpsel verschliessbares Glas gebracht und die im Lösungsgefäss noch haftende Flüssigkeit durch etwas Wasser nachgespült. Es wurden sofort 20 CC. Kochsalzlösung zugesetzt und geschüttelt, bis die überstehende Flüssigkeit klar war. Ein folgendes CC. Kochsalzlösung brachte noch einen Niederschlag hervor und ebenso ein zweites und drittes. Nach Zusatz eines vierten CC. blieb die

Flüssigkeit klar, es waren also 22 CC. zu wenig, aber schon durch das 23ste wurde alles Silber ausgefällt. Die genau erforderliche Menge lag also zwischen 22 und 23 CC. Eine zweite Münze von demselben Gepräge und 1·110 Grm. Gewicht wurde in derselben Weise behandelt und sofort 22 CC. Probelösung zugesetzt, da sich aus dem vorläufigen Versuch ergeben hatte, dass wenigsten 22 volle CC. zur Ausfällung des in der zweiten Münze enthaltenen Silbers nöthig sein würden. Nach dem Schütteln wurde jedesmal $^1/_{10}$ CC. zugesetzt, das 5. Zehentel bewirkte noch einen Niederschlag, das 6. nicht mehr. Die Wahrheit liegt also zwischen 4 und 5 Zehntel, also gewiss sehr nahe 22·45 CC. Jedes CC. Kochsalzlösung zeigt aber 0·0108 Grm. Silber an ($^1/_{10000}$ Vrbg.), also enthielt die Münze 0·0108 . 22·45 Grm. = 0·2425 Grm. Silber in 1·110 Grm., mithin 21·84 pCt.

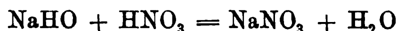
Man sieht leicht ein, dass sich eine Kochsalzlösung herstellen lässt, von welcher 1 CC. nicht 0·0108, sondern 0·0100 Grm. Silber anzeigt, wodurch für praktische Versuche die Rechnung erleichtert wird.

In derselben Weise kann man die oben dargestellte Zehentsilberlösung anwenden um den Chlorgehalt der löslichen Chlormetalle (Chlorkalium, Chlorbarium u. s. w.) zu bestimmen. Hierbei kann man das Schütteln ersparen. Das Ende der Reaktion lässt sich erkennen, wenn man zu der zu bestimmenden Lösung einige Tropfen einer gesättigten Lösung von neutralem chromsauren Kali setzt. Ist alles Chlor durch Silber ausgefällt, so entsteht durch einen Tropfen überschüssiger Silberlösung chromsaures Silberoxyd, welches durch seine braune Farbe das Ende der Reaktion mit Sicherheit anzeigt.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

Es gehöhrt hierher die Bestimmung des Gehalts der Soda, Pottasche, des Aetzkalis, Ammoniaks und der Säuren. Sie beruht auf der Eigenschaft der Alkalien mit den starken Säuren (Salpetersäure, Oxalsäure, Schwefelsäure) Salze zu bilden, welche auf die Lackmustinktur nicht verändernd einwirken, während die kleinste Menge freier Säure dieselbe roth, die kleinste Menge des freien Alkalis die rothe Tinktur blau färbt.

Setzt man zu einer durch Lackmus rothgefärbten Säure eine verdünnte Auflösung von Aetznatron, so tritt ein Punkt ein, bei welchem die bis dahin rothe Flüssigkeit plötzlich blau wird. Ist der Gehalt und die zur Sättigung der Säure erforderliche Menge der Natronlösung bekannt, so lässt sich daraus der Gehalt der Säure berechnen, da sich die Säuren und Basen im Verhältniss ihrer Aequivalente sättigen. Aus der Gleichung



$$NaHO + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$$

folgt, dass 40 Gwth. Aetznatron sich mit 63 Gwth. Salpetersäure zu einer neutralen Verbindung vereinigen. Zur Herstellung einer Normallösung dieser Substanzen wäre also obige Menge in Wasser zu lösen und zum Liter aufzufüllen. Aber weder die eine noch die andere dieser Verbindungen ist in einer für die Wägung geeigneten Form rein herzustellen. Unter den

Säuren, welche sich zu unserem Zweck eignen, ist die Oxalsäure die einzige, welche sich in Krystallen von ganz bestimmter Zusammensetzung abwägen lässt. Ihre frisch bereiteten, noch nicht verwitterten Krystalle haben die Zusammensetzung $C_2H_2C_4 + 2\ H_2O$ und das Molek.-Gew. 126. Die Oxalsäure ist aber eine zweibasische Säure und der oben genannten Normalnatronlösung würde eine Oxalsäurelösung gleich stehen, welche $\frac{1}{2}$ ($C_2H_2O_4 + 2\ H_2O$) oder 63 Grm. im Liter enthielte. Eine solche Halbnormallösung lässt sich leicht herstellen: 63 Grm. frisch krystallisirte und an der Luft getrocknete Oxalsäure werden in Wasser gelöst und die Lösung zum Liter aufgefüllt, mit deren Hülfe die Normalnatronlösung auf folgende Weise erhalten wird. Man verdünnt käufliche, aber kohlensäurefreie Natronlösung mit der etwa dreifachen Menge Wasser, misst mit einer Vollpipette 10 CC. davon ab, fügt einige Tropfen Lackmustinktur zu und setzt so lange von der Normaloxalsäure zu, bis die Flüssigkeit eben roth wird. Hat man hierzu z. B. 25·2 CC. gebraucht, so enthalten diese und 10 CC. der Natronlösung äquivalente Mengen wirksamer Substanz. Um also eine der Normalsäure gleichstehende Natronlösung zu erhalten, muss man 10 CC. zu 25·2 CC. auffüllen oder 396·8 CC. zu 1000 CC., d. h. man misst 396·8 CC. obiger Natronlösung ab und setzt so viel Wasser zu, dass das Ganze 1000 CC. beträgt. Die so erhaltene Natronlösung ist Normallösung; die Säurelösung und die Natronlösung neutralisiren sich Cubikcentimeter für Cubikcentimeter.

Um mit obiger Probesäure Alkalien zu bestimmen, wägt man eine bestimmte Quantität der festen Substanz ab, löst in wenig Wasser, setzt Lackmustinktur zu und dann so lange Probesäure, bis die blaue Farbe eben in Roth übergeht. Die Anzahl der verbrauchten CC. multiplicirt mit dem Verbindungsgewicht des Alkalis, dividirt durch 1000 gibt das Gewicht des in der angewandten Menge enthaltenen Alkalis. Dieser Faktor ist also für Kali KHO = 0·056, für Natron NaHO = 0·040.

Da der Uebergang von Roth in Blau besser zu beobachten ist, als der aus Blau in Roth, so kann man auch folgendermaassen verfahren: Man setzt zu einer abgewogenen Menge Alkali überschüssige Probesäure, so dass die Lackmustinktur entschieden roth erscheint, und setzt dann vorsichtig so lange von der Probenatronlösung zu, bis die Farbe eben von Roth in Blau umschlägt. Da sich Natronlösung und Säurelösung Volumen für Volumen neutralisiren, so braucht man nur das verbrauchte Volumen der Natronlösung von dem Volumen der angewandten Säure abzuziehen und kann aus dem Rest das Alkali berechnen.

Diese Methode — die man wohl die *Restmethode* nennt — lässt sich auch zur Bestimmung der kohlensauren Alkalien anwenden. Bei diesen entwickelt sich beim Hinzufügen der Probesäure Kohlensäure, welche für sich verändernd auf Lackmus einwirkt und dadurch das Ende der Reaktion schwer erkennen lässt. Man setzt deshalb zu einer abgewogenen Menge eines kohlensauren Alkalis (Soda, Pottasche) überschüssige Probesäure und entfernt die Kohlensäure durch Kochen, setzt etwas Lackmus zu und titrirt die überschüssig zugesetzte Säure durch Normalnatronlösung zurück. Der Rest

ergibt die Anzahl der zur Sättigung des kohlensauren Alkalis nöthigen CC. Probesäure. Zur Bestimmung von Soda und Pottasche wendet man 1·0—5·0 Grm. an, zur Ermittelung des Alkaligehaltes der Aschen 5—10 Grm. derselben.

Beispiel. Zur Bestimmung käuflicher krystallisirter Soda an Alkali wurden 5·0 Grm. in Wasser gelöst, 40 CC. Probesäure zugesetzt und gekocht, bis alle Kohlensäure entwichen war. Dann wurde Lackmustinktur zugesetzt und mit Probenatronlösung die überschüssige Säure zurücktitrirt:

Angewandte Probesäure . .	40·0 CC.
Zurück an Probenatronlösung	4·8 „
	Rest 35·2 CC.

folglich enthalten die 5 Grm. angewandter Soda $\frac{35 \cdot 2 \, . \, 0 \cdot 106}{2}$ = 1·865 Grm. oder 37·30 pCt. wasserfreies, kohlensaures Natron Na_2CO_3. Die Formel $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$ verlangt 37·07 pCt., die vorliegende Soda ist also als rein zu betrachten.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Ammoniakflüssigkeit misst man etwa 2 CC. derselben ab, übersättigt mit Probesäure und titrirt den Ueberschuss mit Normalnatronlösung zurück, nachdem man vorher Lackmus zugesetzt hat.

Bei der Berechnung das Procentgehaltes des Ammoniaks ist dann statt des angewandten Volumens (CC.) das Gewicht desselben zu setzen. Dieses findet man durch Bestimmung des V. G. der Flüssigkeit mittels des Aräometers. Wäre also das V. G. der Ammoniakflüssigkeit = 0·910, so wäre das Gewicht der 2 CC. = 2.0·910 = 1·82 Grm.

In ganz derselben Weise findet man unter Anwendung der Probenatronlösung den Procentgehalt der verschiedenen Säuren, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. Bei der Berechnung ist auf die Formel zu achten, durch welche wir den Process des Neutralisirens der Säure durch Natron veranschaulichen können.



$$NaHO + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O,$$

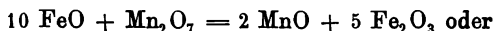


$$2\ NaHO + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\ H_2O \text{ u. s. w.}$$

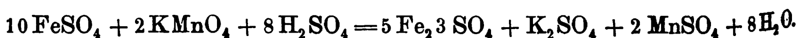
Auch hier findet man die Gewichtsprocente durch Ermittelung des Volumgewichtes.

Eisenbestimmung.

Dieselbe beruht auf der Zersetzung der Uebermangansäure durch Eisenoxydul in schwefelsäurehaltiger Lösung. Beim Zusammentreffen dieser beiden Verbindungen entsteht Manganoxydul und Eisenoxyd:



$$10\ FeO + Mn_2O_7 = 2\ MnO + 5\ Fe_2O_3 \text{ oder}$$



$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2\,3\,SO_4 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

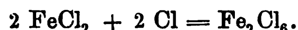
Die Lösung des Manganoxyduls wie des Eisenoxyds in verdünnter *Schwefelsäure* ist farblos, daher verschwindet die schön rothe Farbe der

Lösung von übermangansaurem Kali in einer Eisenoxydullösung, so lange noch Eisenoxydul vorhanden ist, sobald aber dieses zu Eisenoxyd geworden ist, wird die Flüssigkeit durch einen Tropfen Chamäleonlösung stark gefärbt. Es lässt sich also der Gehalt einer Lösung an Eisenoxydul durch Chamäleonlösung bestimmen, wenn man dessen Gehalt an Uebermangansäure kennt. Man drückt aber den Titer der Chamäleonlösung nicht durch seinen Gehalt an übermangansaurem Kali aus, sondern indem man angibt, wieviel CC. derselben nöthig sind, um 0·1 Grm. Eisen, zu Oxydul gelöst, in Eisenoxyd überzuführen.

Die Chamäleonlösung stellt man am zweckmässigsten durch Auflösen von 5—6 Grm. krystallisirten, übermangansauren Kalis in 1000 CC. Wasser her und bestimmt den Titer derselben genau auf folgende Weise: Man löst ungefähr 0·2 Grm. feinen Klaviersaitendraht in kochender, concentrirter Salzsäure unter möglichst gutem Luftabschluss, wirft ein kleines Stückchen reines Zink in die Flüssigkeit, um die vielleicht entstandene Menge Eisenchlorid in Chlorür zu reduciren und verdünnt nach dem Auflösen des Zinks mit 5—600 CC. Wasser, welches durch Auskochen möglichst luftfrei gemacht ist, setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu und dann unter Umrühren aus einer Messpipette so lange von der Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit schwach roth erscheint. Aus der verbrauchten Menge berechnet man die zu 0·1 Grm. Eisen erforderliche Anzahl von CC. und notirt diese als den Titer der Lösung. Am vortheilhaftesten ist die Lösung, wenn zu 0·1 Grm. Eisen gegen 10 CC. erforderlich sind. Zur Bestimmung des Titers der Chamäleonlösung eignet sich auch sehr gut das krystallisirte Doppelsalz von $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4 + 6\,H_2O$, welches genau $^1/_7$ seines Gewichtes Eisen enthält. Man wendet davon ungefähr 1 Grm. an.

Man prüft mit der Chamäleonlösung Eisenoxydulsalze, Eisenerze, welche man höchst fein gepulvert in concentrirter Salzsäure unter Kochen löst. Auch Eisenoxydverbindungen lassen sich dadurch messen: man führt dieselben durch Zink in Eisenoxydul über.

Die Chamäleonlösung kann aber noch zur Bestimmung anderer Substanzen angewandt werden. Im Braunstein bestimmt man den Gehalt an Mangansuperoxyd dadurch, dass man eine abgewogene, fein pulverisirte Menge desselben mit der 8—10fachen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon und überschüssiger Salzsäure bis zur Auflösung des Braunsteins kocht. Dadurch entwickelt sich Chlor, welches das Eisenoxydul (Chlorür) in Eisenchlorid überführt:



$$2\,FeCl_2 + 2\,Cl = Fe_2Cl_6.$$

Das unveränderte Eisensalz misst man durch übermangansaures Kali zurück, der Rest gibt das durch den Sauerstoff des Braunsteins oxydirte Eisenoxydulsalz:



$$2\,FeO + MnO_2 = Fe_2O_3 + MnO,$$

woraus sich der Gehalt an Mangansuperoxyd berechnen lässt.

Kupferbestimmung.

Das Kupfer bestimmt man mit grosser Sicherheit mit Hülfe des übermangansauren Kalis. Die kupferhaltige Substanz, welche frei von Cadmium, Wismuth, Blei und Quecksilber sein muss, wird in Wasser (oder Salzsäure) gelöst, die Lösung in Wasser durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert, erwärmt und durch kleine Stückchen Zink das Kupfer als schwammige Masse ausgeschieden. Ist alles Kupfer niedergeschlagen, so erwärmt man dasselbe mit etwas Salzsäure, um die letzte Spur Zink aufzulösen und wäscht das Kupfer mit Wasser ab. Dann übergiesst man es mit einer Lösung von Eisenoxyd, am besten mit Eisenoxydammoniakalaun oder Eisenchlorid und erwärmt. Dadurch wird das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, das Kupfer löst sich auf:



$$Cu + Fe_2O_3 = CuO + 2\,FeO.$$

In der mit vielem luftfreien Wasser verdünnten Lösung wird mit titrirter Chamäleonlösung der Gehalt an Eisenoxydul bestimmt. Eine Rechnung nach obiger Formel lässt den Kupfergehalt leicht finden.

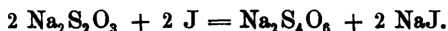
Jodbestimmung.

Dieselbe beruht darauf, dass sich freies Jod und schweflige Säure in sehr verdünnten Lösungen in Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure umsetzen:



$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Es ist klar, dass, wenn man zu einer Lösung von schwefliger Säure Jodlösung von bekanntem Gehalt setzt, man dadurch den Gehalt an schwefliger Säure bestimmen kann. Das Ende der Reaktion erkennt man durch zugesetzten Stärkekleister, welcher durch die geringste Spur überschüssiger Jodlösung intensiv und bleibend blau gefärbt wird. Statt schwefliger Säure wendet man besser unterschwefligsaures Natron an, welches in ähnlicher Weise wie schweflige Säure wirkt, nur entsteht dabei nicht Schwefelsäure, sondern Tetrathionsäure:



$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Als Probeflüssigkeit dient eine

1. *Zehentjodlösung.* 12·7 Grm. krystallisirtes Jod (zwischen zwei Uhrgläsern abgewogen) werden in etwa 200 CC. Wasser und 18 Grm. reinem Jodkalium gelöst, die Lösung in eine Literflasche gegossen, mit Wasser nachgespült und zum Liter aufgefüllt.

2. *Zehentlösung von unterschwefligsaurem Natron.* Man löst 24·8 Grm. reines, krystallisirtes, unterschwefligsaures Natron $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ in Wasser und verdünnt zum Liter. Zur Probe nimmt man 10 CC. derselben, fügt etwas Stärkekleister zu und dann 10 CC. obiger Jodlösung. Die Flüssigkeit muss beim Umrühren farblos bleiben, aber durch noch einen Tropfen Jodlösung blau werden.

Diese beiden Probeflüssigkeiten eignen sich zur Bestimmung des freien ds, Chlors, des Chlorkalks u. s. w.

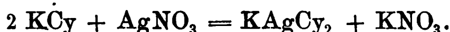
Zur Bestimmung der Jodtinktur nimmt man 5 oder 10 CC. derselben, tzt so lange von der Lösung des Natronsalzes zu, bis die Flüssigkeit ent-rbt ist, dann Stärkekleister und misst den Ueberschuss der Natronsalzlösung urch Zehentjodlösung zurück. Aus der Differenz ergibt sich der Jodgehalt, des CC. der nöthigen Lösung des Natronsalzes zeigt an 0·0127 Grm. Jod.

Chlorwasser misst man, indem man 10 CC. desselben in eine Auflösung on Jodkalium bringt und das entstandene Jod wie im vorigen Falle bestimmt. Ein Atom Chlor macht ein Atom Jod frei.

Um im Chlorkalk den Gehalt an wirksamem Chlor zu finden, löst man n einer Auflösung von Jodkalium und Salzsäure 0·5 Grm. Chlorkalk und misst das freigewordene Jod wie oben, woraus sich der Chlorgehalt ergibt.

Cyanbestimmung.

Mit der weiter oben angewandten Zehentsilberlösung lässt sich auch der Gehalt an Blausäure in seinen Lösungen bestimmen. Fügt man zu einer alkalischen Lösung von Blausäure salpetersaures Silberoxyd, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder auf, und ein bleibender Niederschlag entsteht erst dann, wenn alles Cyan in das Doppelsalz $KAgCy_2$ verwandelt ist:



$$2\,KCy + AgNO_3 = KAgCy_2 + KNO_3.$$

Man setzt zu der abgemessenen Lösung von Blausäure Aetzkali, etwas Kochsalzlösung (es entsteht dann nach Bildung des Doppelsalzes durch weiteres Silbersalz Chlorsilber, welches besser zu beobachten ist als Cyansilber) und dann die Zehentsilberlösung bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages. Für jedes verbrauchte CC. Silberlösung ist 0·0052 Grm. Cy oder 0·0054 Grm. Blausäure in Rechnung zu stellen.

II. Schiesspulver.

Die Erfindung des Schiesspulvers schreibt man gewöhnlich einem Mönch, Berthold Schwarz, 1320 zu, aber wohl mit Unrecht, da historisch feststeht, ass schon sehr lange vor jener Zeit das Schiesspulver oder wenigstens diesem anz ähnliche Mischungen bekannt waren. Eine allgemeine Anwendung hat erst seit dem 15. Jahrhundert gefunden. Das Schiesspulver ist ein inniges emenge aus Salpeter, Schwefel und Kohle, welches sich bei einer Temperatur on 150° oder durch einen glühenden Körper entzündet, wobei eine grosse enge gasförmiger Körper entsteht, welche einen sehr viel grösseren Raum nehmen, als das Pulver selbst. Diese Eigenschaft des Pulvers bedingt

es langsam ab und die Münze schmilzt, ohne dass die Nussschale erheblich leidet.

Andere Mischungen enthalten statt des Salpeters chlorsaures Kali, besonders solche, welche man zu Buntfeuer verwendet. Diese sog. *Bengalischen Flammen* sind folgendermassen zusammengesetzt: Zu einer Mischung von 61 Thl. chlorsaurem Kali und 16 Thl. Schwefel (jedes für sich pulverisirt und beide auf einem Blatt Papier mit einer Gänsefeder gemischt!) setzt man, um zu erhalten: *Roth* 23 Thl. kohlensaure Strontianerde, *Gelb* 23 Thl. entwässerte Soda, *Hellblau* 23 Thl. geglühten Alaun, *Dunkelblau* 12 Thl. kohlensaures Kupferoxyd und 12 Thl. Alaun, *Hellgrün* 24 Thl. kohlensauren Baryt, *Orangeroth* 23 Thl. Kreide und *Violett* 12 Thl. kohlensaures Kali und 12 Thl. Alaun. *Grün* geben 60 Thl. salpetersaurer Baryt, 22 Thl. Schwefel und 18 Thl. chlorsaures Kali; *Weiss* 18 Thl. Salpeter, 10 Thl. Schwefel, 3 Thl. Schwefelantimon und 4 Thl. gebrannten Kalk. 1 Thl. Schellack mit 4 Thl. salpetersaurem Baryt oder Strontian geben *Grün*- oder *Rothfeuer.*

Ein Gemisch aus 16 Thl. chlorsaurem Kali, 8 Thl. Schwefelantimon, 4 Thl. Schwefelblumen, 1 Thl. Kohlenpulver mit etwas Zuckerwasser, und wenigen Tropfen Salpetersäure angefeuchtet geben eine Masse, wie sie in den Zündpillen der Zündnadelgewehre angewandt wird.

III. Glas.

Das Glas ist eine durch Zusammenschmelzen von überschüssiger Kieselsäure mit verschiedenen Basen (Kali, Natron, Kalk) erhaltene durchsichtige, amorphe Masse. Nach *Plinius* soll dasselbe von Phöniciern zufällig entdeckt sein, es war aber schon vor jener Zeit den Aegyptern bekannt, wie daraus hervorgeht, dass sich in ägyptischen Gräbern aus dem 16. Jahrh. v. Chr. Proben der Glasmacherkunst finden. Die Griechen und Römer lernten das Glas von den Phöniciern kennen. Zu grosser Blüthe gelangte die Glasmacherkunst unter den Venetianern, auf der Halbinsel Murano im 13. Jahrhundert und, nach deren Verfall, im 16. Jahrh. in Böhmen. Die allgemeinere Anwendung des Glases zu Fensterscheiben tritt erst im 16. Jahrh. auf, wiewohl schon früher Glasfenster in Kirchen als Seltenheit angebracht waren. Seit jener Zeit wird auch der Diamant zum Glasschneiden benutzt.

Das Glas besitzt folgende Eigenschaften: Es ist durchsichtig, hat einen starken, eigenthümlichen Glanz, grosse Härte und Elasticität, auch leitet es die Wärme und Elektricität sehr schlecht. In der Regel ist es farblos, nimmt aber durch Zusatz gewisser Stoffe brillante Farben an, freilich auf Kosten der Durchsichtigkeit. In der Weissgluth schmilzt es zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, geht aber schon vorher in der Rothgluth in eine [illegible]artige, weiche, dem schmelzenden Siegellack ähnliche Masse über, die

in hohem Grade zähe und dehnbar ist. Das Glas widersteht den Einflüssen der Witterung sehr gut und wird weder von alkalischen noch sauren Flüssigkeiten angegriffen. Nur Flusssäure löst es auf. Das Volumgewicht des Glases schwankt nach seiner Zusammensetzung zwischen 2·3 bis 3·6.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist Glas von obigen Eigenschaften ein Doppelsilikat mit grossem Ueberschuss von Kieselsäure, in welchem ein Alkali und eine alkalische Erde enthalten ist. Die Kieselsäure bildet schon mit einer Base (Alkali) zusammengeschmolzen ein glasartiges Produkt, dieses ist aber in Wasser löslich (*Wasserglas*). Die guten, haltbaren Gläser enthalten neben den Alkalien noch Kalk oder Bleioxyd und man unterscheidet hiernach:

1. *Wasserglas*, welches Kieselsäure und Natron oder Kali enthält.

2. *Alkali-Kalkglas* ist das gewöhnliche Spiegel-, Fenster- oder Hohlglas. Es enthält neben Kieselsäure und Kalk entweder Natron oder Kali oder beide Alkalien.

3. *Kali-Bleiglas* ist das Krystallglas, Flintglas und Strass und enthält Kieselsäure, Kali und Bleioxyd. Hieran reihen sich dann noch

4. *Farbige Gläser*, welche ausser den oben genannten Bestandtheilen noch kleine Mengen anderer Stoffe, meist Metalloxyde, enthalten, welche die Farben bedingen.

Die Zusammensetzung der gangbarsten Gläser zeigen folgende Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kieselsäure	74·1	68·0	72·5	65·5	51·9	44·0	38·5
Kali	11·5	—	7·3	2·7	13·7	11·8	7·9
Natron	3·1	10·1	8·7	4·8	—	—	—
Kalk	10·4	14·3	11·6	23·4	—	—	—
Bleioxyd	—	—	—	—	33·4	43·0	53·0
Thonerde	0·3	7·6	—	3·4	—	—	1·0
Eisenoxyd	9·1	—	—	2·8	—	—	—
Magnesia	0·3	—	—	0·3	—	—	—

1. Böhmisches, schwerschmelzbares Glas. 2. Spiegelglas. 3 Venetianisches Spiegelglas. 4. Flaschenglas. 5. Krystallglas. 6. Flintglas. 7. Strass.

Als Rohmaterialien wendet man zur Glasfabrikation an:

Kieselsäure, entweder reinen Quarz, Sand oder Feuerstein, zu geringeren Glassorten gewöhnlichen Sand und auch wohl Feldspath.

Kali und *Natron* als Pottasche und Soda oder Glaubersalz. Bei Anwendung von Glaubersalz wird so viel Kohle zugesetzt, dass die Schwefelsäure gerade zu schwefliger Säure reducirt wird.

Kalk muss möglichst eisenfrei sein. Man wendet Marmor, Kalkspath, bisweilen auch reinen Kalkstein an.

Bleioxyd wird als Mennige verwandt. Diese ist eine sehr reine Bleiverbindung und gibt auch noch einen Theil des Sauerstoffs ab, welcher reinigend auf die Glasmasse wirkt.

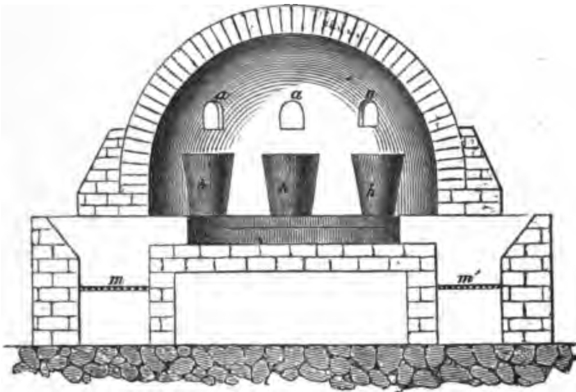
Die sich im Glase findende Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia sind als Verunreinigungen zu betrachten. Auch wird eine sehr bedeutende Menge Glasscherben bei der Darstellung des Glases wieder verwandt. Ausser den oben genannten Substanzen setzt man der Masse, dem *Satz*, noch kleine Mengen anderer Stoffe zu, welche als Entfärbungsmittel dienen und besonders das fast unvermeidliche Eisen in seiner Wirkung unschädlich machen. Solche Substanzen sind: Arsenige Säure, Salpeter und Braunstein. Erstere beide wirken durch Sauerstoffabgabe oxydirend auf kleine Kohlentheilchen, welche in der Glasmasse sich vorfinden, letzterer färbt das Glas sehr schwach röthlich und compensirt dadurch die grünliche Farbe des Eisenoxyduls.

Wasserglas ist eine Verbindung von Kieselsäure mit Alkali, welche sich in Wasser löst und deren Zusammensetzung man annähernd durch die Formel K_2SiO_3 ausdrücken kann. Dasselbe wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Pottasche oder Soda oder beiden zugleich. Bei einem grossen Gehalt an Kieselsäure löst es sich nur in kochendem, bei geringem Kieselsäure Gehalt schon in kaltem Wasser, ist sehr hygroskopisch und zerfliesst bei längerem Liegen an feuchter Luft. Man unterscheidet Kaliwasserglas, Natronwasserglas und Doppelwasserglas (Kalinatronwasserglas). Wegen seiner Löslichkeit in Wasser und seiner geringen Beständigkeit ist es als Glas im gewöhnlichen Sinne nicht zu benutzen, aber seine Auflösung in Wasser erleidet eine mannigfache Verwendung. Zu seiner Darstellung wird ein Gemenge von 45 Thl. Quarzsand, 30 Thl. Pottasche (oder 23 Thl. Soda) und 3 Thl. Holzkohlenpulver 5 — 6 Stunden lang in einem Tiegel geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wird das Glas gepulvert und durch Kochen mit der fünffachen Menge Wasser gelöst. Die Wasserglaslösung wird zum Anstrich leicht entzündlicher Gegenstände, als Kitt, zum Härten gewissser Steine, wie Kreide, Dolomit u. s. w., dann zu einer besonderen Art von Frescomalerei, der Stereochromie, benutzt.

Hohl- und *Tafelglas.* Zur Herstellung dieser Gläser wendet man im Durchschnitt 100 Thl. weissen Sand, 30 — 40 Thl. Pottasche oder Soda und 30 Thl. Kalkstein nebst 1 Thl. Salpeter, Braunstein oder weissen Arsenik an. Diese Materialen werden gut getrocknet, pulverisirt und unter einander gemengt in einem Tiegel zusammengeschmolzen. Diese Tiegel — *Häfen* oder *Glashäfen* — sind gegen 0·6 M. hohe, unten 0·4 M. und oben 0·5 M. weite Gefässe, welche 60 — 70 Mm. Wandstärke haben und aus feuerfestem Thon, sog. *Chamottemasse*, gefertigt werden. Diese besteht aus der Masse schon gebrauchter Häfen, welche von anhaftendem Glase befreit und zerstampft mit frischem, feuerfestem Thon vermischt wird. Die Häfen werden sehr langsam, erst an der Luft, dann in erwärmten Räumen und schliesslich in allmählich steigender Hitze getrocknet. Um sie vor dem Angriff der Alkalien zu schützen, wird, ehe sie mit obigem Glassatz beschickt werden, vorher eine Quantität Glasscherben in ihnen geschmolzen, wodurch sie mit Glas im

Innern überzogen werden. Die Schmelzung geschieht in eigenthümlich construirten Flammöfen. Fig. 29 zeigt einen solchen Ofen mit Häfen im Durchschnitt. Von den Feuerungen m und m' schlägt die Flamme von Steinkohlen oder Holz in den eigentlichen Ofen. Dieser ist ein überwölbter Raum von feuerfesten Steinen, in welchem die Häfen h auf einer Bank stehen und von dem Feuer umspült werden. Meist ist gar kein Schornstein vorhanden und

Fig. 29.

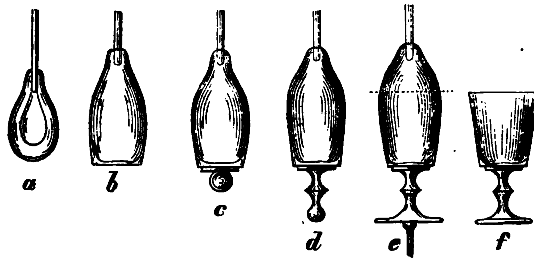


die Flamme nebst den Produkten der Verbrennung entweicht durch Oeffnungen in dem Gewölbe oder sie geht durch Räume, welche neben dem Ofen befindlich sind, durch Nebenöfen, in welche die fertigen Gläser zum langsamen Abkühlen gebracht werden. Die Häfen stehen reihenweise in der Nähe der Wand und diese hat vor jedem Hafen eine Oeffnung a, das *Arbeitsloch,* durch welches die Arbeiter Glasmasse aus dem Hafen nehmen können. Während des Schmelzens sind diese Löcher durch Steine versetzt. Die Oefen sind aus feuerfesten Steinen aufgeführt und gebrauchen mehrere Monate zum völligen Austrocknen, werden dann ganz langsam angewärmt, bis sie schliesslich in volle Gluth kommen. Ist der Ofen einmal im Betriebe, so bleibt er darin, so lange er hält, seine Dauer beträgt $^1/_2$—1 Jahr. Der Glassatz wird in die glühenden Häfen auf 3 bis 4 mal eingetragen, bisweilen wird derselbe auch vorher stark geglüht, wodurch er zu einer porösen Masse zusammenschmilzt oder *frittet.* Sind die Häfen beschickt, so wird die Temperatur bis zum Maximum gesteigert (Heissschüren). Der Satz geräth nach ungefähr 10—12 Stunden in Fluss, und es scheiden sich die unschmelzbaren Verunreinigungen als schaumige Massen oben ab und werden als *Glasgalle* abgeschöpft. Auch steigen die in dem geschmolzenen Glase enthaltenen Luftblasen in die Höhe und das Glas wird *blank.* Ein besseres Vermischen wird durch das sog. Polen bewirkt: man stösst ein Stück grünes Holz bis auf den Boden des Hafens. Durch den sich entwickelnden Wasserdampf geräth die

Masse in Wallung. Nach beendigtem Blankschmelzen lässt man die Temperatur etwas sinken (Kaltschüren), wodurch die Glasmasse denjenigen Grad von Zähflüssigkeit erlangt, welcher zur Bearbeitung erforderlich ist, und diese Temperatur wird während des Verarbeitens beibehalten.

Aus der geschmolzenen Glasmasse werden die verschiedensten Gegenstände geblasen, welches mit Hülfe der *Pfeife*, eines etwa 1 M. langen, eisernen Rohrs geschieht, das am unteren Ende etwas verdickt ist. Der Arbeiter taucht die Pfeife durch das Arbeitsloch in die Glasmasse des davorstehenden Hafens. Es bleibt eine kleine Menge Glas an der Pfeife haften und aus dieser werden entweder aus freier Hand oder mit Hülfe einiger Geräthe die verschiedensten Hohlgläser geformt. Ein Beispiel mag den dabei befolgten Gang verdeutlichen. Fig. 30 stellt die verschiedenen Stadien der Entwicklung eines Weinglases vor: a ist die an der Pfeife befestigte Glasmasse, welche durch schwaches Hineinblasen schon etwas hohl geworden ist. Die während dessen etwas abgekühlte Masse wird durch das Arbeitsloch in den Ofen gehalten und so wieder angewärmt unter fortwährendem Drehen der Pfeife, um ein Herabsinken zu verhindern. Durch Aufstossen auf ein ebenes Brett und Aufblasen in einer hölzernen Form wird die Gestalt b erhalten, an den

Fig. 30.



Boden ein Stück flüssiges Glas geklebt und durch Auswalzen und Formen mit einem Messer die Form c und d hergestellt. An die untere Kugel wird eine Hohlkugel mit dicken Wandungen gesetzt, von der Pfeife abgesprengt, und ihre erwärmten Ränder mit Hülfe einer Zange zu dem Fuss ausgedreht. An die untere Seite des Fusses wird eine an einem Eisenstab (*Nabeleisen*) befindliche Glasmasse geklebt (e) und das Glas an der durch die punktirte Linie angedeuteten Stelle abgesprengt. Der obere Rand wird dann wieder in dem Arbeitsloch angewärmt und mit Hülfe eines eisernen Messers oder einer Scheere ausgedreht, bis er die richtige Form hat. Dann wird das fertige Glas vom Nabeleisen abgesprengt und die durch das Ankleben des Glases am Fuss entstandene Narbe durch Schleifen entfernt, nachdem das Glas vorher gut und langsam abgekühlt ist (f). In ähnlicher Weise werden alle Gläser geblasen.

Es ist noch nothwendig, dass die fertigen Gegenstände sich langsam bkühlen, da sie sonst der Gefahr des Zerspringens ausgesetzt sind. Zu lem Ende kommen die fertigen Gläser in besondere Oefen, die *Kühlöfen,* Räume, welche bis fast zur Rothgluth geheizt sind. Dieselben werden ganz mit Glasgegenständen angefüllt und dann vermauert der Abkühlung überlassen. Diese erfolgt je nach der Grösse der Oefen in längerer oder kürzerer Zeit. Welchen Einfluss zu rasches Abkühlen der Gläser auf ihre Haltbarkeit ausübt, das zeigt sich besonders an den sog. *Glasthränen* und den *Bologneser Flaschen.* Erstere sind Tropfen von geschmolzenem Glase, welche durch Einfallenlassen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt sind. Bricht man an denselben die äusserste Spitze ab, so zerspringt der ganze Tropfen mit einem kleinen Knall zu feinem Pulver. Letztere sind länglich birnförmige Gefässe mit dickem Boden, welche ebenfalls rasch abgekühlt sind. Sie vertragen einen starken Schlag mit einem weichen Gegenstande, zerspringen aber sofort, wenn man ein kleines Stückchen Feuerstein in dieselben wirft, wodurch die Oberfläche nur äusserst schwach geritzt wird.

Zur Herstellung von Glasröhren wird zuerst ein kleines längliches Gefäss geblasen, an welchem ein Gehülfe am untern Ende ein Eisen anklebt und rückwärts schreitend sich schnell entfernt, so dass das Gefäss zu einem Rohr ausgezogen wird. Glasstäbe werden in derselben Weise aus massiven Glasmassen hergestellt.

Die ebenen Gläser, *Tafelgläser,* wie wir sie zu Fensterscheiben und Spiegeln benutzen, werden entweder geblasen oder gegossen. Bei den geblasenen Tafelgläsern unterscheidet man 2 Arten: *Mondgläser* und *gestreckte Gläser.* Das Mondglas, auch Kronglas genannt, ist das älteste Tafelglas und wurde früher allgemein zu Kirchenfenstern benutzt. Die einzelnen Scheiben sind kreisförmig und haben meist einen Durchmesser von 0·2 M. Zur Herstellung dieser Scheiben nimmt der Glasbläser die nöthige Menge Glas an die Pfeife und bläst dasselbe zu einem kugel- oder eiförmigen Gefäss aus. Dieses wird mit Hülfe einer Scheere an der unteren Seite geöffnet, im Ofen angewärmt und die Pfeife in rasche Rotation gesetzt. Dadurch entfernen sich die erweichten Theile in der Nähe der Oeffnung von der Drehungsachse und durch anhaltendes Rotiren und wiederholtes Anwärmen verwandelt sich das Gefäss in eine ebene, runde Scheibe, welche in der Mitte, an der Stelle, an welcher sie an der Pfeife festsitzt, einen dicken Wulst zeigt, den man die *Krone* nennt. Die fertige Scheibe wird von der Pfeife durch einen gelinden Schlag getrennt und nach dem Kühlen die Krone durch Schleifen etwas geebnet. Diese Mondscheiben zeichnen sich durch besonderen Glanz aus, und man hat deshalb gesucht, grössere Scheiben in derselben Weise herzustellen. Von diesen schneidet man dann um die Krone herum Segmente ab, welche kleiner sind als die halbe Scheibe. Man hat Scheiben von 1 M. Durchmesser gefertigt. Das Anwärmen solch grosser Scheiben geschieht durch ein offenes Feuer, welches nach Art der Kaminfeuer eingerichtet ist. Die hierbei abfallende Krone benutzte man früher zu optischen Gläsern (Linsen) und ist für dieses Glas der Name *Kronglas* noch üblich.

Auf diese Weise lassen sich aber nur Scheiben von immerhin noch geringen Dimensionen herstellen. Grössere Scheiben erhält man durch das *Strecken* des Glases, welches dann gestrecktes oder Walzenglas heisst. Aus einer grossen Glasmasse wird ein cylinderförmiges Gefäss geblassen, dessen Seitenwände von gleichmässiger Dicke sind. Das Gefäss wird an der untern Seite geöffnet, angewärmt und der Boden durch Ausdrehen und Schwenken mit den Seitenwänden in eine Ebene gebracht, so dass das Gefäss jetzt einen unten offenen Cylinder darstellt. Der obere Theil des Cylinders wird abgesprengt und so ein beiderseits offener Cylinder erhalten, welcher nach dem Erkalten durch einen Diamanten der Höhe nach aufgeschnitten und dadurch in eine ebene Fäche verwandelt wird, dass man denselben auf einer ebenen Unterlage in einem eigens construirten Ofen so weit erhitzt, bis das Glas weich wird. Da der Cylinder mit dem Schnitt nach oben liegt, so öffnet er sich beim Erweichen und wird mit Hülfe eines Querholzes, welches sich an einer eisernen Stange befindet, flach gelegt und vollends geebnet. Durch das Aufliegen auf einer wenn auch noch so ebenen Fläche und das Ueberfahren mit einem Stück verkohlten Holzes erhält das Glas stets einige wellige Linien und besitzt nie den Glanz des Mondglases. Dafür sind die gestreckten Gläser aber von sehr viel grösseren Dimensionen herzustellen.

Der steigende Luxus verlangt indess noch grössere Gläser, und diese werden durch Giessen hergestellt. Der hierzu erforderliche Apparat besteht im Wesentlichen in einem *Giesstisch*, d. h. einer glatt gehobelten eisernen Platte, welche in horizontaler Lage auf einem Wagen ruht, der auf eisernen Schienen läuft. Die Platte besitzt Dimensionen grösser als die grössten zu erzielenden Glastafeln. Die zu einem Guss nöthige Glasmasse wird in einem grossen Hafen geschmolzen und dieser mit Hülfe eines beweglichen Krahns, an dem eine colossale Zange angebracht ist, über den Giesstisch gebracht. Durch Neigen und Hin- und Herbewegen wird die Glasmasse aus dem Hafen auf den erwärmten Giesstisch gleichmässig ausgegossen und sofort durch eine schwere Metallwalze möglichst geebnet. Die Dicke der Glasplatte wird durch seitlich aufgelegte eiserne Leisten bestimmt. Man giesst stets möglichst grosse Tafeln (bis 6 M. lang und 2·5 M. breit), da dieselben wegen kleiner Fehler häufig zerschnitten werden müssen. Die fertigen Platten werden sofort in den Kühlofen geschafft und nach dem vollständigen Abkühlen geschliffen, da dieselben an beiden Seiten rauh und wellig sind. Das Schleifen der Spiegelscheiben geschieht dadurch, dass man zwei Platten übereinander reibt. Es wird eine Scheibe auf einer festen horizontalen Unterlage in Gips befestigt und die zweite, obere in einen beweglichen Rahmen durch Gips eingekittet. Die obere Platte wird durch eine mechanische Vorrichtung auf der untern, nachdem Sand und Wasser dazwischen gebracht ist, in allen Richtungen bewegt. Dadurch werden die grösseren Unebenheiten beseitigt (Rauschleifen), durch Anwendung von Smirgel von immer feinerem Korn wird das Klarschleifen bewirkt und schliesslich werden die Gläser durch Lederkissen, welche mit Englischroth bestrichen sind, polirt. Nachdem die Tafeln auf einer Seite *geschliffen sind*, werden sie gewendet und auf der andern Seite in derselben

Weise behandelt. Die rohen, nicht geschliffenen Spiegelscheiben werden zum Bedecken von Dächern und Glashallen verwandt.

Die als Spiegel dienenden Glastafeln werden an der hintern Seite mit einer Metallfolie versehen, *belegt*. In der Regel benutzt man dazu dünn gewalztes Zinn, Stanniol. Um dasselbe auf der Glasfläche zu befestigen, wendet man als Zwischenmittel Quecksilber an. Das Belegen der Spiegel geschieht in folgender Weise: Auf einer grossen, völlig ebnen Marmortafel, dem Belegtisch, wird Stanniol von der Grösse des Spiegels ausgebreitet und durch Streichen mit einem abgerundeten Holz glatt angedrückt. Dann wird etwas Quecksilber auf das Stanniol gegossen und mittelst eines mit Filz oder Leder überzogenen Holzes so lange gerieben, bis sich das Zinn amalgamirt hat. Auf die so vorbereitete Zinnfolie giesst man Quecksilber bis zur Höhe von 3 Millimeter und hindert das seitliche Ablaufen desselben durch aufgelegte Holzleisten. Um nun die Spiegelscheibe so auf das Quecksilber zu legen, dass weder Luft noch Unreinigkeiten dazwischen bleiben, wird die Glastafel mit der gut gereinigten Seite von der vorderen Seite des Belegtisches in dem Quecksilber hingeschoben, so dass ein Theil des Quecksilbers dadurch verdrängt wird. Ist das Aufschieben ohne Fehler ausgeführt, so wird die Spiegelscheibe durch aufgelegte Gewichte fest gegen das Stanniol gepresst. Nach ungefähr 12 Stunden wird das überschüssige Quecksilber durch Neigen der Marmortafel entfernt und dieses Neigen von Zeit zu Zeit gesteigert, bis schliesslich nach Entfernung der Gewichte die Spiegelplatte senkrecht gestellt wird, wodurch die letzte Menge Quecksilber unten abtropft. Um jeden Verlust von Quecksilber zu vermeiden, liegt die Marmortafel auf einem Tisch, welcher mit Rinnen umgeben ist, in denen das Quecksilber zusammenfliesst.

In neuerer Zeit ist man bemüht gewesen, das Zinnamalgam durch eine Schicht Silber zu ersetzen und die Gläser auf nassem Wege zu *versilbern*. Wenn auch die Versilberung grosser Gläser noch vieles zu wünschen übrig lässt, so erhält man doch bei kleineren Gläsern sehr gute Resultate auf folgende Weise: Man löst 1 Grm. salpetersaures Silberoxyd in möglichst wenig Ammoniak auf und entfernt das etwa überschüssige, freie Ammoniak durch vorsichtiges Zutröpfeln einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, und verdünnt mit 25 CC. Wasser. Dann löst man 0·11 Grm. krystallisirte Weinsteinsäure in 25 CC. Wasser und vermischt gleiche Volumina der beiden Lösungen im Augenblick des Gebrauchs. Die zu versilbernden Glasplatten werden mit der gemischten Flüssigkeit übergossen und auf 40—50° erwärmt, worauf sich ein schöner, dauerhafter Silberspiegel ausscheidet. Es ist jedoch nöthig, dass die Glasfläche völlig rein ist, sie wird zu dem Zweck mit Kreide und Alkohol abgerieben, dann mit Kalilauge, Salpetersäure und schliesslich mit Wasser gewaschen. Um Hohlgläser zu versilbern, füllt man dieselben mit der obigen Flüssigkeit.

Ein anderes Verfahren liefert schon in der Kälte gute Spiegel. 1 Grm. salpetersaures Silberoxyd wird in möglichst wenig Ammoniak gelöst und dazu 19 CC. einer reinen, chlorfreien Natronlauge vom V. G. 1·035 gesetzt. Dann fügt man so viel Wasser zu, bis das Volumen 80 CC. beträgt und lässt

den entstandenen Niederschlag sich absetzen. Zu der klaren Lösung setzt man $^1/_{10}$ ihres Volumens einer Reduktionsflüssigkeit, welche man erhält durch Auflösen von 25 Grm. Rohrzucker in 200 CC. Wasser und Kochen dieser Lösung, nachdem man 1 CC. Salpetersäure zugesetzt hat. Zu dieser Flüssigkeit fügt man nach dem Erkalten noch 50 CC. Alkohol und so viel Wasser, dass das Ganze 500 CC. beträgt. Aus der Mischung dieser beiden Flüssigkeiten scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur nach 5—10 Min. der Silberspiegel ab. Vermeidung eines Ueberschusses von Ammoniak und völlige Reinheit der Gläser sind für das Gelingen unbedingt nöthig.

Krystallglas. Dasselbe zeichnet sich durch hohen Glanz, starke Lichtbrechung und Farblosigkeit aus, ist leicht schmelzbar und lässt sich leicht schleifen. Wegen dieser Eigenschaften wird es besonders zu Pokalen, Trinkgläsern, Leuchtern u. s. w. verwandt. Es besteht aus Kieselsäure, Kali und Bleioxyd. Die Materialien sind reiner Quarzsand, Mennige, gereinigte Pottasche, welche annähernd in dem Verhältniss von 3 : 2 : 1 mit etwas Salpeter oder Arsenik als Entfärbungsmittel zusammengeschmolzen werden. Die Krystallgläser werden meist in Formen von Messing geblasen, die aus mehreren Stücken bestehen und mit Leichtigkeit auseinander genommen werden können. Den hohen Glanz erhalten sie erst durch Schleifen.

Zu optischen Zwecken wird ein noch bleihaltigeres Glas angewandt (vergl. die Tabelle S. 261), das sog. *Flintglas.* Die grösste Schwierigkeit bei der Herstellung grosser Gläser aus Flintglas liegt in der Vermeidung eigenthümlicher, welliger Streifen, der *Schlieren,* welche sich in demselben in Folge einer Trennung der Glasmasse in Theile von verschiedenem Bleigehalt und in Folge dessen auch von verschiedener Brechbarkeit bilden. Um das Glas homogen zu machen, wird es im flüssigen Zustande mit einem Platinstab umgerührt.

Zur Herstellung künstlicher Edelsteine dient ein Glas, welches neben vielem Bleioxyd oft noch Borsäure enthält und unter dem Namen *Strass* bekannt ist. Die verschiedenen Farben werden durch kleine Mengen gewisser Metalloxyde hervorgebracht, wie sie zu farbigen Gläsern überhaupt verwandt werden. Die Kieselsäure bildet mit den meisten Metalloxyden durchsichtige, farbige Verbindungen, welche, selbst in kleiner Menge dem Glase beigemischt, diesem die entsprechende Farbe ertheilen. Das Glas wird gefärbt: *roth* durch Kupferoxydul oder Goldpurpur, *blau* durch Kobaltoxydul, *violett* durch Manganoxyd, *grün* durch Chromoxyd, Kupferoxyd und Nickeloxydul, *gelbgrün* durch Uranoxyd, *gelbbraun* durch Eisenoxyd, *schwarz* ist nur dunkelblau oder braun durch ein Gemenge von Kobaltoxydul und Eisenoxyd.

Alle diese Gläser erscheinen besonders bei durchfallendem Lichte gefärbt, verschieden davon sind die trüben Gläser, deren Wirkung besonders auf auffallendes Licht berechnet ist. Hierher gehört das noch halb durchsichtige *Milchglas,* welches einen Zusatz von Knochenasche und etwas Zinnoxyd erhält und vorzugsweise zu Lampenglocken, Thermometerskalen u. s. w. verwandt wird. Durch einen grössern Zusatz von Zinnoxyd wird das Glas

ganz trübe, undurchsichtig, weiss und als *Email* oder Schmelz zum Ueberziehen von Kochgeschirren, zum Glasiren der Ofenkacheln u. s. w. benutzt. Das dazu verwandte Glas ist stets leicht schmelzbares Bleiglas.

Die farbigen Gläser sind selten durch ihre ganze Masse gefärbt, meistens sind dieselben nur mit einer Schicht farbigen Glases überzogen, überfangen, *Ueberfanggläser*. Durch Wegschleifen oder Aetzen der farbigen Schicht lassen sich eigenthümliche Verzierungen und Effekte erzielen.

Die ältesten *Glasmalereien* waren Glasmosaiken: Umrisse in Blei, ausgefüllt mit farbigen Gläsern. Diese Kunst blühte besonders vom 13. bis 16. Jahrhundert und wurde fast ausschliesslich bei Kirchenfenstern in Anwendung gebracht. Kleinere Gemälde werden jetzt durch eine wirkliche Malerei auf Glas dargestellt. Es werden leicht schmelzbare, durch Metalloxyde gefärbte Gläser in höchst fein pulverisirtem Zustande mit einem Bindemittel (Terpentinöl) auf die Glasscheibe aufgetragen und dann in einem Ofen bei gelinder Hitze, bei der die Glastafel noch nicht erweicht, eingebrannt. Als Flussmittel wendet man meist Bleioxyd und Borax an. Zur Herstellung grösserer farbiger Stellen in einem Gemälde wendet man überfangenes Glas an, dem man durch Auftragen gewisser Farben noch dunklere Schattirungen ertheilt, so dass die jetzigen Glasgemälde eine Combination von Glasmosaik mit wirklicher Glasmalerei sind. Dadurch werden die überraschendsten Effekte erzielt.

Aventuringlas ist ein leicht schmelzbares, bräunliches Glas, in welchem gelbbraune, glimmerähnliche Schüppchen von Kupfer sich ausgeschieden haben und dem Glase ein eigenthümliches Ansehen geben; es wird besonders zu Schmuckgegenständen verwandt.

Filigran oder *Petinetglas* nennt man Glas, welches mit weissen, undurchsichtigen, parallelen oder netzartig verzweigten Fäden bedeckt ist. Solche Gläser werden aus nebeneinander liegenden Stäben von farblosem Glase hergestellt, welche im Innern einen weissen, undurchsichtigen Faden haben.

Millefiori nennt man feine Glasmosaiken, welche, in farbloses Glas eingeschlossen, dieses durch die ganze Masse erfüllen. Zur Herstellung derselben benutzt man farbige Glasstäbe, welche entweder gleichmässig gefärbt oder aus verschieden gefärbten Stäben zusammengesetzt von farblosem Glase überfangen sind. Die Stäbe werden in kleine Stückchen zerschnitten, aus denselben ein Mosaikbild hergestellt und dieses in farbloses Glas eingeschlossen. Durch verschiedene Formen und Zusammenstellungen lassen sich die brillantesten Figuren herstellen.

Glasperlen werden aus feinen Glasröhren von verschiedenster Färbung hergestellt. Diese werden in kurze Stücken zerschnitten und zwischen Kohlenpulver in einer Art Kaffeetrommel bis zum Weichwerden erhitzt. Dadurch schmelzen die scharfen Ränder rund, das Kohlenpulver verhindert das Aneinanderkleben der Perlen und Zuschmelzen der Oeffnungen.

IV. Thonwaaren.

Unter *Thon* versteht man leicht zerreibliche, gefärbte oder ungefärbte, erdige Fossilien, welche mit Wasser angerührt eine *plastische*, d. h. weiche, knetbare Masse bilden, die sich in jede Form bringen lässt, ohne elastisch zu sein. Derselbe besteht vorzugsweise aus kieselsaurer Thonerde $Al_2Si_2O_7$, gemengt mit mehr oder weniger andern Substanzen. Der Thon ist ein Zersetzungsprodukt verschiedener Mineralien, besonders der Silikate von feldspathartiger Zusammensetzung. Diese erleiden durch den fortdauernden Einfluss des Wassers eine zwar langsame aber stätige Umänderung, Verwitterung, welche darin besteht, dass das kieselsaure Alkali des Feldspaths aufgelöst und fortgeführt wird, während kieselsaure Thonerde zurückbleibt als weisse, lockere Masse, die oft noch die Form des ursprünglichen Minerals zeigt. Man kann den Verwitterungsprocess durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$K_2Si_3O_7,\ Al_2Si_3O_9 = (Al_2Si_2O_7 + SiO_2) + K_2Si_3O_7.$$

Die reine kieselsaure Thonerde, welche noch am Ort ihrer Bildung lagert, wird *Porcellanerde* oder *Kaolin* genannt und enthält, wenn sie aus feldspathreichem Granit oder Porphyr entstanden ist, die in jenen Gesteinen enthaltenen, nicht verwitternden Gemengtheile, wie Quarz, eingeschlossen. Kaolin findet sich bei Morl (Halle), Seidlitz in Sachsen, Zedlitz in Böhmen, Limoges in Frankreich, in China und andern Orten. Häufig ist dieser Thon durch Wasserfluten fortgeschwemmt und an anderen Stellen, gemengt mit den verschiedensten Substanzen, wie Kalk, Sand, Eisenoxyd, Magnesia u. s. w. wieder abgelagert und bildet dann die verschiedensten Arten des Thons, der nach dem Grade seiner Reinheit Porcellanthon, Pfeifenthon, Töpferthon, Ziegelthon oder Lehm heisst. Der *Porcellanthon* ist sehr plastisch, von verschiedener Farbe, brennt sich weiss und ist wie Kaolin im Porcellanofen unschmelzbar, *feuerfest*. Er besteht vorzugsweise aus kieselsaurer Thonerde mit etwas Kalk, Magnesia und Eisenoxyd und findet sich unter anderen bei Grossalmerode in Hessen, Passau, Eimberg bei Koburg, Köln, Koblenz, Amberg. *Töpferthon* ist sehr plastisch, stark gefärbt und verliert seine Farbe beim Brennen nicht, enthält ziemlich viel Kalk und Eisenoxyd und ist deshalb schmelzbar. Steigt der Gehalt an kohlensaurem Kalk bis fast zur Hälfte des Gewichts, so geht der Thon in Mergel über, der leicht schmilzt und zur Darstellung von Thongefässen unbrauchbar ist. *Lehm* ist ein Gemenge von Thon, der durch Eisenoxydhydrat meist gelb gefärbt ist, mit Quarzsand und etwas kohlensaurem Kalk. Derselbe ist wegen seines Gehaltes an Sand wenig plastisch und wird zur Anfertigung von Ziegelsteinen benutzt. Er ist nicht feuerbeständig und wird beim Brennen roth gefärbt, da das gelbe Eisenoxydhydrat sich in rothes Eisenoxyd verwandelt.

Alle diese Thonarten geben mit Wasser angerührt eine mehr oder weniger plastische Masse. Die sehr plastischen Thone nennt man auch *fette* Thone, im

Gegensatz zu den *mageren* oder wenig plastischen. Beim Trocknen an der Luft, mehr noch beim Brennen, vermindert sich das Volumen der Thongegenstände: sie *schwinden.* Die Schwindung ist bisweilen sehr beträchtlich, sie beträgt beim Porcellan ungefähr 1/7 des Durchmessers. Nach dem Brennen ist der Thon hart, gibt bisweilen Funken am Stahl, bildet aber pulverisirt und mit Wasser angerührt keine plastische Masse mehr. Reine kieselsaure Thonerde ist für sich unschmelzbar, durch gewisse Beimengungen (Kalk, Eisenoxyd, Alkalien) wird der Thon schmelzbar oder er sintert beim Brennen zusammen. Durch Zusetzen solcher Stoffe, *Flussmittel,* lässt sich unschmelzbarer oder schwerschmelzbarer Thon schmelzbar oder leichter schmelzbar machen.

Sämmtliche Thonwaaren lassen sich in 2 Klassen theilen:

1. Halbgeschmolzene, nicht poröse und
2. Gesinterte, poröse Thonwaaren.

Zu der ersten Klasse gehört das *Porcellan* und das *Steinzeug.* Die Bruchflächen derselben haben ein fast glasiges Ansehen, saugen kein Wasser ein und kleben deshalb nicht an der Zunge.

Zu der zweiten Klasse gehören das *Steingut* oder *Fayence,* die *Töpferwaaren* und *Ziegelsteine.* Dieselben sind weniger fest, haben einen erdigen Bruch, saugen Wasser ein und kleben deshalb an der Zunge.

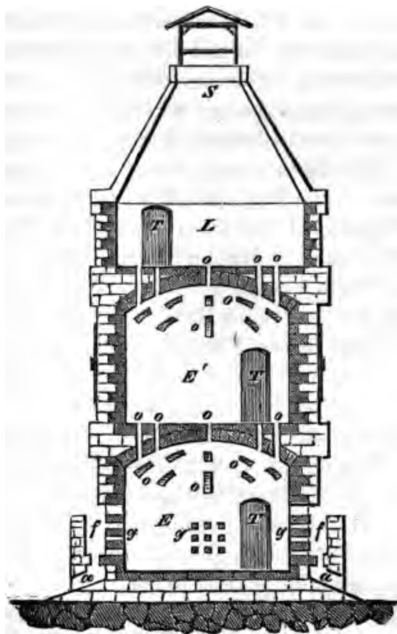
Porcellan. Das Porcellan ist eine glasähnliche, aber nur durchscheinende Masse, es ist sehr hart, gibt Funken am Stahl und lässt sich mit dem Messer nicht ritzen, ist klingend, weiss, und verträgt bedeutenden Temperaturwechsel, ohne zu zerspringen. Obgleich es für Füssigkeiten undurchdringlich ist, wird es doch der grösseren Reinlichkeit wegen mit einem glänzenden, glasartigen Ueberzuge, der *Glasur,* versehen. Die zur Fabrikation des Porcellans benutzte Masse besteht aus unschmelzbarem Kaolin und einem *Flussmittel,* durch welches es die glasige Beschaffenheit erhält. Dieses ist vorzugsweise Feldspath nebst etwas Kieselsäure und Gips. Als Glasur wendet man das Flussmittel ohne Kaolin an. Die Masse des Wiener Porcellans besteht aus 65 Thl. Kaolin, 6 Thl. Feldspath, 14 Thl. Quarz und 3 Thl. Porcellanscherben, die des Berliner Porcellans aus 76 Kaolin und 24 Feldspath.

Der Kaolin wird von den gröbern Theilen zunächst durch Schlämmen befreit und dann wie der Feldspath und die sonstigen Materialien zwischen Granitsteinen mit Wasser zu einem höchst feinen Pulver gemahlen. Der Quarz wird vor dem Mahlen stark geglüht, um ihn mürbe zu machen. Die gemahlenen Materialien werden geschlämmt und in dem gewünschten Verhältniss, in Wasser aufgeschwemmt, vermischt. Dann lässt man die Masse sich absetzen, zapft das überstehende Wasser ab und trocknet die Masse durch Auspressen in leinenen Beuteln bis zu einem gewissen Grade. Bei allen diesen Operationen ist die grösste Reinlichkeit nöthig. Alle fremden Stoffe, namentlich organische, müssen sorgfältig fern gehalten werden, weil dieselben zu Fehlern im Porcellan Veranlassung geben würden.

Das Formen der Gegenstände geschieht meist auf der *Töpferscheibe.* Dieselbe besteht aus einer massiven hölzernen Scheibe, welche von einem

Arbeiter mit Hülfe der Füsse in Rotation gesetzt wird um eine Achse, welche am oberen Ende eine kleine, tellergrosse, hölzerne Scheibe trägt. Die Porcellanmasse wird in die Mitte der oberen Scheibe gebracht, diese vermittelst der untern Scheibe in Rotation gesetzt, und mit Hülfe des Daumens und Zeigefingers formt der Arbeiter die verschiedensten Gegenstände. Bisweilen bedient er sich dabei eines hölzernen Stabes oder einer Schablone. Der fertige Gegenstand wird mit einem Messingdraht von der Scheibe geschnitten, vorsichtig abgehoben und auf einem Brette dem Trocknen an der Luft überlassen. Auf der Töpferscheibe fertigt man nur Gegenstände von kreisförmigem Querschnitt, anders gestaltete Gefässe werden in Gipsformen hergestellt. Verzierungen, Henkel u. s. w. werden für sich geformt und mit dünnem Thonbrei, *Schlicker*, angesetzt. Ganz dünne Gegenstände, wie Tassen, Porcellantiegel zum Gebrauch in chemischen Laboratorien, werden im lufttrocknen Zustande auf der Drehbank abgedreht. Nach dem Trocknen an der Luft werden die Gegenstände *verglüht*, d. h. sie werden so stark erhitzt, dass die einzelnen Theilchen zusammensintern. Hierbei schwindet die Masse und erlangt eine etwas grössere Festigkeit als im lufttrocknen Zustande, ist aber sehr porös. Diese Eigenschaft benutzt man, um die Glasur aufzubringen. Dieselbe wird höchst fein gemahlen, in vielem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit aufgeschwemmt, und die Gegenstände in dieselbe getaucht. Es zieht sofort Wasser in dieselben ein, und eine dünne Schicht der Glasur setzt sich gleichmässig auf der Oberfläche des eingetauchten Gegenstandes ab. Nach dem Trocknen werden dieselben der höchsten Temperatur, dem *Glatt-* oder *Gutfeuer* ausgesetzt. Die Einrichtung der Porcellanöfen ist aus Fig. 31 ersichtlich. Dieselben sind vertikalstehende Flammöfen mit 3 Etagen, welche durch flache Gewölbe von einander getrennt sind, aber durch Oeffnungen o in den Gewölben gelangt die Flamme aus der unteren Abtheilung in die obere. Die beiden Etagen E und E′ dienen zum *Glatt-* oder *Gutbrennen*, die obere Etage L zum *Verglühen* des Porcellans. In jede Abtheilung führt eine Thür T, welche während des Brennens durch Steine versetzt ist. Das Feuern geschieht von besonderen Feuerkästen f aus, welche der unteren Abtheilung (meist auch

Fig. 31.



der mittleren) vorgebaut sind. Die Flamme des Holzes schlägt durch die Oeffnungen g in den Ofen, tritt aus der untern in die zweite und dritte Abtheilung und die Produkte der Verbrennung entweichen durch den Schornstein S. Das Holz wird von oben in die Feuerkästen geworfen und durch dieselbe Oeffnung tritt auch die Luft ein. Die Asche fällt in den Behälter a. Die innere Mauer besteht aus feuerfesten Steinen.

Die lufttrocknen wie die verglühten und mit der Glasur versehenen Gegenstände werden niemals dem freien Feuer ausgesetzt, sondern stets in *Kapseln* gebrannt. Diese sind mehr oder weniger hohe, mit einem Boden versehene Cylinder und werden aus feuerfestem Thon, vermischt mit dem Pulver schon gebrannter Kapselscherben, sog. *Chamottemasse,* hergestellt. Für jeden Gegenstand ist eine besondere Kapsel vorhanden, und es werden von denselben mehrere aufeinander gesetzt in den Ofen eingetragen, so dass die obere Kapsel als Deckel für die untere dient. Der ganze Raum wird möglichst vortheilhaft mit Kapseln besetzt, doch so, dass die Flamme dieselben umspülen kann. Die Temperatur der unteren Etage ist so zu reguliren, dass die Porcellanmasse eben anfängt zu erweichen, zu verglasen, während die Glasur vollständig geschmolzen ist. Da das Porcellan beim Brennen in einen weichen Zustand übergeht, ist es nöthig, dass die Gegenstände auf möglichst breiter Basis aufstehen, um einem Verziehen vorzubeugen. Deshalb berühren dieselben den Boden der Kapsel in einem Ring, an welcher Stelle die Glasur vorher entfernt ist, um ein Anschmelzen zu verhindern. Alle Porcellangefässe zeigen deshalb an der Stelle, mit der sie auf der Unterlage stehen, keine Glasur. Die bei einem Brande in der obern Abtheilung verglühten Gegenstände werden nach dem Glasiren beim folgenden Brande in der untern Abtheilung gutgebrannt; das Abkühlen der Oefen dauert 2—3 Tage.

Gegenstände, welche nicht mit Glasur versehen sind und sogleich gutgebrannt werden, nennt man *Biscuit.* Dasselbe wird zu Figuren und Büsten verwandt, es hat eine weniger glatte Oberfläche und schmutzt deshalb leicht.

Viele Porcellangefässe werden mit Malereien versehen. Man bedient sich zu denselben der Metalloxyde, wie zur Glasmalerei, die Wirkung ist aber auf reflektirtes Licht berechnet. Man unterscheidet das Malen *unter der Glasur* und das *auf der Glasur.* Zu dem ersteren können die Oxyde des Cobalts, Chroms und Urans benutzt werden, da nur diese die Temperatur des Gutfeuers ertragen, ohne sich zu verflüchtigen. Deshalb wird das Porcellan meistens auf der Glasur bemalt. Die Farben werden mit einem Flussmittel, d. h. einem leicht schmelzbaren Glase, unter Zusatz von Borax und Bleioxyd auf die Glasur des gebrannten Gegenstandes aufgetragen und in einer Muffel bei Rothglühhitze eingebrannt. Auch Gold und Silber werden in feiner Vertheilung mit einem Flussmittel eingebrannt und der Glanz durch nachträgliches Poliren mit dem Polirstahl hervorgebracht.

Das Porcellan ist den Chinesen schon seit Jahrhunderten bekannt. In Europa wurde es 1709 zuerst von *Bötticher* bei alchemistischen Versuchen

auf dem Königstein in Sachsen entdeckt. 1710 wurde die erste Porcellanfabrik in Meissen, 1721 die in Wien und 1751 die in Berlin angelegt.

Steinzeug. Dasselbe ist dem Porcellan in sofern ähnlich, als es eine halbglasige, an der Zunge nicht klebende Masse bildet. Es ist klingend, sehr fest, so dass es Funken am Stahl gibt, aber undurchsichtig oder höchstens an den Kanten durchscheinend. Das Steinzeug verträgt raschen Temperaturwechsel schlecht, kann deshalb zu Kochgeschirren schlecht benutzt werden, sehr geeignet ist es aber zu Mineralwasserkrügen, Säureflaschen, Milchnäpfen, Gefässen zum Einmachen der Früchte u. s. w. Es ist meist von hellgrauer Farbe und wird aus einem Thon hergestellt, welcher nicht ganz feuerfest ist oder durch einen feldspathartigen Zusatz beim Brennen eine glasige Beschaffenheit annimmt. Eine besondere Glasur erhält das Steinzeug nicht; um denselben eine etwas glattere Oberfläche zu geben, wird in die in voller Gluth befindlichen Oefen Kochsalz geworfen. Dasselbe verflüchtigt sich, wird durch die Kieselsäure des Thones bei Gegenwart von Wasserdampf, der aus dem Brennmaterial stammt, zersetzt, Salzsäure entweicht und das Natron verbindet sich mit Thon zu einem glasartigen Natronthonerdesilikat. Feinere Waaren von ähnlicher Beschaffenheit kommen unter dem Namen *Wedgwood* in den Handel.

Steingut oder *Fayence.* Die Fayence hat ihren Namen von der Stadt Faenza in Italien, wo dieselbe vorzugsweise gefertigt wurde. Das Steingut ist ein poröses Thongeschirr, hat einen erdigen Bruch, klebt an der Zunge, ist undurchsichtig, gefärbt, von geringerer Festigkeit als Porcellan und ist stets mit einer weissen Emailleglasur versehen. Das Material zur Darstellung dieser Art Thonwaaren bildet ein plastischer Thon, der kohlensauren Kalk und Eisenoxyd enthält, und einen Zusatz von gemahlenem Quarz oder Feuerstein erhält, um die Masse etwas strengflüssiger zu machen. Die Bereitung der Masse, das Formen der Geschirre geschieht in derselben Weise, wie beim Porcellan. Alle Gegenstände von Steingut sind indessen etwas dicker, als die von Porcellan. Sie werden, wie das Porcellan zweimal gebrannt. Das erste Brennen, *Verglühen,* geschieht bei Rothgluth, so dass die Geschirre zusammensintern und gleich die ganze Schwindung durchmachen. Die hartgebrannten Gegenstände werden mit der Glasur — einem bleioxyd- und zinnoxydhaltigen Glase — versehen und zum zweiten Mal gebrannt. Bei dem Steingut ist der erste Brand der stärkste, beim Porcellan der zweite. Wegen der porösen Beschaffenheit des Geschirrs ist es nöthig, dasselbe über die ganze Oberfläche mit Glasur zu versehen, es kann dann aber nicht mit der ganzen Grundfläche auf einer Unterlage ruhend gebrannt werden, weil sonst an diesen Stellen die Glasur mit der Unterlage zusammen schmelzen würde. Deshalb ruhen die Geschirre beim Einbrennen der Glasur nur auf 3 Punkten, sie werden in hohlen Cylindern von feuerfestem Thon, sog. *Kokern,* gebrannt. Diese enthalten in den Wänden eine Anzahl kleiner Löcher, von denen je drei in einer Ebene liegen. In dieselben steckt man dreiseitige Stifte von *gebranntem* Thon und auf diese stellt man die Teller, Tassen und andere

Geschirre. Nach dem Brennen bleibt an jedem Stück bei den drei betreffenden Stellen eine kleine Narbe zurück.

Häufig werden die Steingutgeschirre mit farbigen Zeichnungen versehen und zwar unter der leicht schmelzbaren, durchsichtigen Bleiglasur. Die Zeichnung wird auf das verglühte Geschirr meist in Blau gedruckt. Hierzu wird die auf eine Kupferplatte gravirte Zeichnung auf dünnes Papier abgedruckt, wobei als Farbe ein mit Leinöl abgeriebenes, höchst fein gepulvertes Glas angewendet wird, welches durch Kobaltoxyd stark blau gefärbt ist. Das bedruckte Papier wird auf das verglühte Geschirr mit der Zeichnung nach unten fest aufgedrückt, die Geschirre in Wasser gestellt und das erweichte Papier abgezogen, worauf die Zeichnung auf dem Geschirr haftet. Nach dem Glasiren erfolgt das zweite Brennen, wobei die Zeichnung zum Vorschein kommt. Aus dem Mittelalter sind auf uns Steingutgegenstände überkommen, welche Zeichnungen von künstlerischem Werth besitzen, dieselben sind unter dem Namen *Majolika* bekannt, nach der Insel Majorka, auf welcher Steingut gefertigt wurde, welches seiner Zeit obigen Namen allgemein führte.

Töpfergeschirre. Dieselben sind als eine schlechtere Art Steingut zu betrachten, welches aus einem gefärbten, plastischen, feuerfesten Thon hergestellt wird. Der Thon wird geschlämmt, gut durchgeknetet und auf der Töpferscheibe geformt, die Geschirre werden an der Luft getrocknet, mit der Glasur versehen und dann gebrannt. Einige Töpferwaaren, wie Blumentöpfe, werden nicht glasirt. Die Glasur besteht aus Bleioxyd und Sand, die man oft mit einem farbigen Metalloxyd, Hammerschlag, Braunstein, Kupferasche, versetzt. Die Oefen, in welchen die Geschirre gebrannt werden, sind liegende Flammöfen und kommt die Flamme direkt mit dem Gegenstande in Berührung. Die Ofenkacheln sind eine Töpferwaare, welche mit einer Emailglasur versehen ist, diese ist ein durch Zinnoxyd undurchsichtig gemachtes Bleiglas. Zur Herstellung des Zinnoxydes wird Zinn mit Blei zusammengeschmolzen und beide in einem kleinen Flammofen auf einer gusseisernen Unterlage unter Luftzutritt oxydirt.

Die Schmelztiegel der Chemiker und Hüttenleute werden aus feuerfestem Thon, dem man oft schon gebrannte und gepulverte Tiegelmasse beimischt, hergestellt. Am bekanntesten sind die Tiegel von Grossalmerode in Hessen, die deshalb den Namen *hessische Tiegel* führen. Die *Passauer Tiegel* bestehen aus $^1/_3$ feuerfestem Thon und $^2/_3$ Graphit und dienen wegen ihrer Unveränderlichkeit vorzugsweise zu Schmelzungen in sehr hoher Temperatur.

Ziegel. Zu denselben wird ein durch Eisenoxyd stark gefärbter, sandhaltiger Thon (Lehm) verwandt. Derselbe wird durch Knet- und Thonschneidemaschinen von Steinen und gröbern Verunreinigungen befreit, gut durchgearbeitet und aus demselben die Ziegelsteine mit Hülfe eines hölzernen Rahmens aus freier Hand oder auch wohl mit einer Maschine geformt, *gestrichen*. Das Brennen der lufttrocknen Ziegel geschieht in oben offenen Oefen, welche ganz mit Ziegeln angefüllt sind, doch so, dass Zwischenräume

bleiben, durch welche die Flamme streichen kann, oder welche auch Brennmaterial enthalten. Werden die Ziegel bei hoher Temperatur gebrannt, so erleiden dieselben eine Art Schmelzung, sie sintern so fest zusammen, dass sie nur schwer an der Zunge kleben. Solche Ziegel nennt man *Klinker*. Thonröhren, welche zum Entwässern nasser Felder angewandt werden, sog. *Drainröhren,* erhält man durch Pressen. Aus einem Cylinder wird plastischer Thon vermittelst eines Stempels durch eine kreisförmige Oeffnung gepresst, deren mittlerer Raum durch ein in der Oeffnung concentrisches Stück Eisen ausgefüllt ist. Der Thon kommt dabei aus der ringförmigen Oeffnung als Rohr hervor.

V. Leuchtgas.

Dass sich aus Holz und Steinkohlen durch trockene Destillation ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas erhalten lasse, war schon lange bekannt, als im Jahre 1792 *Murdoch* auf die Idee kam, dieses Gas als Beleuchtungsmittel anzuwenden. Derselbe beleuchtete zunächst sein Wohnhaus und einige Jahre später die Maschinenfabrik von Watt in Soho bei Birmingham mit aus Steinkohlen erhaltenem Leuchtgas. Im Jahre 1802 wurde dieses Fabrikgebäude zur Feier des Friedens von Amiens mit Gas illuminirt und 1814 durch *Samuel Clegg* die erste Strassenbeleuchtung durch Gas in London begonnen. 1815 kam die Gasbeleuchtung nach Paris, 1826 nach Berlin und Hannover, 1828 nach Dresden und Frankfurt am Main. Seit jener Zeit hat sich dieselbe in allen Städten von einiger Bedeutung eingebürgert. Den angestrengten Bemühungen *Pettenkofers* in München gelang es endlich, auch aus Holz ein vorzügliches Leuchtgas herzustellen, und wird das Holzgas vorzugsweise in den Städten Süddeutschlands und der Schweiz angewandt. Wenn es auch gelungen ist, aus Torf, Braunkohlen, Oel, Fetten und Harzen ein brauchbares Gas herzustellen, so haben doch alle diese Materialien nicht die weitverbreitete Anwendung gefunden, wie die Steinkohlen und das Holz.

Die *Steinkohlen* sind die fossilen Reste einer untergegangenen Pflanzenwelt. Dieselben sind nicht reiner Kohlenstoff, sondern sie enthalten dieselben Elemente, wie das Holz, aus dem sie hervorgegangen, wenn auch in andern Verhältnissen; namentlich sind sie reicher an Kohlenstoff und ärmer an Sauerstoff und Wasserstoff, als Holz. Beim Erhitzen verhalten sich die Steinkohlen insofern verschieden, als einige eine Art Schmelzung erfahren und in Folge dessen eine zusammenhängende poröse Masse, die *Koks,* bilden, man nennt dieselben *backende* Steinkohlen; andere dagegen zerfallen beim Erhitzen in ein loses Pulver, man nennt sie *Sandkohlen.* Zwischen beiden finden Uebergänge statt. Die backenden Steinkohlen eignen sich zur Gasfabrikation in der Regel am besten, zumal dieselben als sehr werthvolles Nebenprodukt Koks liefern. Die Analyse einiger Steinkohlen, welche vorzugsweise zur Gasfabrikation verwandt werden, ergab im Allgemeinen:

	C	H	O	N	S	Asche.
Kohle von Zwickau	76	4	13	0·4	0·8	6·0,
„ aus Westphalen	81	5	8			6·0,
Engl. Bogheadkohle	65	9	6	0·8	0·2	19·0.

Von diesen gaben 100 Kgrm. Zwickauerkohle 56 Kgrm. Koks und 16 C.M. Gas, westphälische Kohle 68 Kgrm. Koks und 17·8 C.M. Gas, die Bogheadkohle 21 C.M. Gas aber keine Koks. Man sieht also, dass die Gasausbeute mit dem Wasserstoffgehalt steigt.

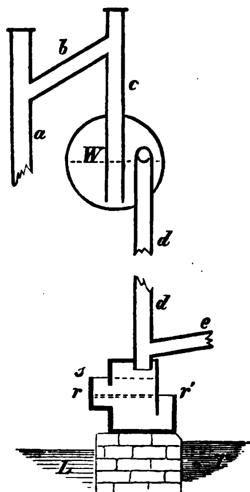
Bei der trocknen Destillation der Steinkohle erhält man im Allgemeinen vier verschiedene Produkte (vergl. S. 49), von denen das Gas ungefähr folgende Zusammensetzung besitzt: 4—20 pCt. schwere Kohlenwasserstoffe, 40 pCt. Grubengas, 20—40 pCt. Wasserstoffgas, 5—10 pCt. Kohlenoxydgas, 1—3 pCt. Kohlensäure und kleine Mengen Stickstoff und Wasserdampf. Die schweren Kohlenwasserstoffe bedingen die Leuchtkraft des Gases und bestehen vorwiegend aus Aethylengas, Benzol- und Naphtalindampf, so wie einigen ähnlichen Verbindungen in dampfförmigem Zustande. Namentlich die Dämpfe liefern bei der Zersetzung in der Flamme eine bedeutende Menge freien Kohlenstoff, welcher, zum Glühen erhitzt, die Flamme leuchtend macht. Die übrigen Bestandtheile des Leuchtgases — Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd — tragen zur Lichtentwicklung nicht bei, sie dienen nur als Verdünnungsmittel der schweren Kohlenwasserstoffe und erzeugen bei ihrer Verbrennung die hohe Temperatur, bei welcher der ausgeschiedene Kohlenstoff zum Glühen gebracht wird. Nur die Kohlensäure wirkt insofern nachtheilig, als sie mit dem freien Kohlenstoff sich zu Kohlenoxyd umsetzt und dadurch ähnlich wirkt, wie dem Gase beigemengter Sauerstoff. Das V. G. des Leuchtgases ist im Durchschnitt 0·400.

Die trockne Destillation der Steinkohlen geschieht in thönernen Röhren, *Retorten,* welche gegen 2·5 M. lang, 0·6 M. weit und von kreisförmigem oder elliptischem Querschnitt sind. Die Retorten sind an einem Ende geschlossen und tragen an dem andern Ende einen eisernen Kopf, welcher durch Flanschen mit der Retorte verbunden ist. Sie ragen nur mit dem Kopf aus der Wand des Ofens hervor und die vordere Oeffnung wird durch eine mit Thon verstrichene eiserne Platte luftdicht verschlossen. Von dem Kopfe der Retorte geht ein eisernes Rohr senkrecht in die Höhe, durch welches die gasförmigen Produkte weiter fortgeführt werden. Solcher Retorten liegen 2, 3 bis 5 in einem Ofen, der meist mit Steinkohlen und Koks geheizt wird. Das Beschicken oder Chargiren der Retorten geschieht gewöhnlich mit Schaufeln, welche die Arbeiter so geschickt zu handhaben verstehen, dass sie die Kohlen in dem glühenden Rohr gleichmässig durch Einwerfen vertheilen. Nach 4- bis 5 stündigem Erhitzen ist die Destillation beendet, die Retorte wird geöffnet und das entweichende Gas entzündet, um einer Explosion vorzubeugen. Die zurückgebliebenen Koks werden mit langen, eisernen Haken aus der Retorte gezogen und fallen sogleich in eiserne Schiebkarren, in welchen sie der raschen Abkühlung wegen mit Wasser übergossen werden. Sofort nach

dem Entleeren wird die Retorte mit neuem Material beschickt und wieder verschlossen.

Das von der Retorte senkrecht in die Höhe gehende Rohr führt durch einen knieförmigen Ansatz bis auf den Boden eines weiten, zur Hälfte mit Wasser gefüllten, horizontal liegenden Rohres, des sogenannten *Wasserverschlusses,* in wechem sich die aus den verschiedenen Retorten entweichenden, gasförmigen Produkte vereinigen. In demselben schlägt sich auch schon ein grosser Theil des zugleich entstehenden Theers und Ammoniakwassers nieder, so dass der Wasserverschluss bald mit Theer angefüllt ist. Fig. 32 stellt eine schematische Ansicht des Wasserverschlusses und der weiteren Trennung von Theer, Ammoniakwasser und Gas dar. Durch das Rohr a entweicht das Gas aus der Retorte, geht durch das Rohr b und c in den Wasserverschluss W und wird, nachdem es durch die Flüssigkeit entwichen ist durch das am einen Ende angebrachte Rohr bis auf den Boden niedergeleitet. Die obere Oeffnung des Rohres d ist so angebracht, dass W bis zur Hälfte der Höhe mit Flüssigkeit angefüllt bleibt; die sich weiter niederschlagende Flüssigkeit fliesst durch dasselbe ab. Gas, Theer und Ammoniakwasser werden auf einfache Weise getrennt. Das Rohr d mündet unten in ein weites Gefäss, welches die aus der Figur ersichtliche Einrichtung besitzt. Der Theer als schwerere Flüssigkeit nimmt die untere Schicht ein und sammelt sich bis zur Linie r r′, gelangt unter der Scheidewand fort und fliesst in dem Maasse, als neuer Theer durch d zufliesst, über r′ in das Theerbassin T. Das Ammoniakwasser fliesst über die Wand s in den Behälter L. Bei der richtigen Höhe der Scheidewände geht die Trennung der beiden Flüssigkeiten beständig und vollständig vor sich. Das Gas entweicht durch das etwas ansteigende Rohr e. Die in demselben sich noch niederschlagenden Flüssigkeiten fliessen wieder zurück. Das Rohr c muss so hoch sein, dass beim Oeffnen der zugehörigen Retorte in Folge des in W herrschenden Druckes die Flüssigkeit nicht in die Retorte zurücksteigen kann.

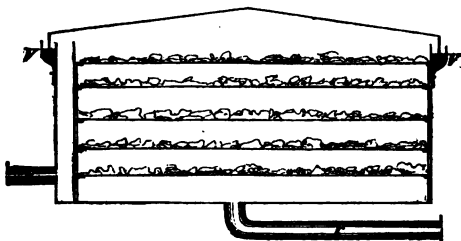
Fig. 32.



Das aus dem Rohr e entweichende Gas ist noch sehr heiss und enthält eine grosse Menge Theer- und Wasserdampf. Um es von diesem zu befreien, wird es abgekühlt. Zuerst leitet man dasselbe durch ein System aufrecht stehender, eiserner Röhren, welche entweder durch die umgebende Luft oder durch darüber hinrieselndes Wasser abgekühlt werden, wodurch sich besonders Theerdampf condensirt und unten zusammenfliesst. Es ist aber noch nothwendig, dem Gase die in ihm enthaltene Kohlensäure, Ammoniak und vor Allem den Schwefelwasserstoff zu entziehen. Zu dem Ende wird es durch weite, hohe Kasten — *Skrubber* — geleitet, welche durch siebförmig durchbrochene Böden in mehrere Etagen getheilt sind. Von oben

fliesst ein Strom Wasser regenartig nieder und begegnet dem unten eintretenden Gase, wodurch dasselbe gewaschen, d. h. von dem Theerdampfe und Ammoniak völlig befreit wird. Zur Entfernung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs wird es durch die eigentlichen Reiniger geleitet. Diese sind flache, eiserne Kasten (Fig. 33), welche eine Reihe übereinanderstehender Hürden enthalten, auf welchen sich zu Staub gelöschter Kalk mit Sägespänen gemischt befindet. Um einen raschen Verschluss des Kastens zu bewirken, hat der Deckel umgebogene Ränder und fasst mit denselben in eine mit Wasser gefüllte Rinne v, welche den obern Rand des Kastens umgibt. Das Gas tritt durch r ein und durch s wieder aus. Dasselbe ist gezwungen, durch den Kalk zu dringen und von diesem wird die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff absorbirt, indem kohlensaurer Kalk und Schwefelcalcium entsteht. Es sind meist vier solcher Reiniger vorhanden, drei in Betrieb, durch welche das Gas nach einander geht, während der vierte entleert und neu beschickt wird. Da der einmal gebrauchte Kalk nicht weiter zu verwenden ist, so reinigt man mit sog. *Laming*'scher Masse. Diese besteht aus einem Gemenge von Sägespänen mit Kalk, welches mit Eisenvitriollösung angefeuchtet ist. Es bildet sich sofort Gips und Eisenoxydulhydrat, welches durch Zutritt der Luft bald zu Oxydhydrat wird. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff in Schwefeleisen verwandelt, lässt sich aber, wenn es unwirksam geworden ist, wieder regeneriren. Wenn man es der Luft aussetzt, verwandelt es sich in Eisenoxyd und freien Schwefel, so dass ein und dieselbe Masse 20—30mal gebraucht werden kann. Statt der Laming'schen Masse wendet man neuerdings mit ausgezeichnetem Erfolge Eisenerze, Raseneisenstein und Sumpferz in gepulvertem Zustande mit Sägespänen vermischt an und leitet das Gas, nachdem es vom Schwefelwasserstoff befreit, durch einen mit Kalk beschickten Kasten, um die Kohlensäure zu entfernen. Das Eisenerz lässt sich noch häufiger als die Laming'sche Masse regeneriren und wirkt in derselben Weise. Der sich in der Masse anhäufende Schwefel wird bisweilen nutzbar verwandt. An den Deckeln der Reinigungskasten setzt sich oft krystallisirtes Naphtalin in bedeutender Menge ab (vergl. S. 235).

Fig. 33.

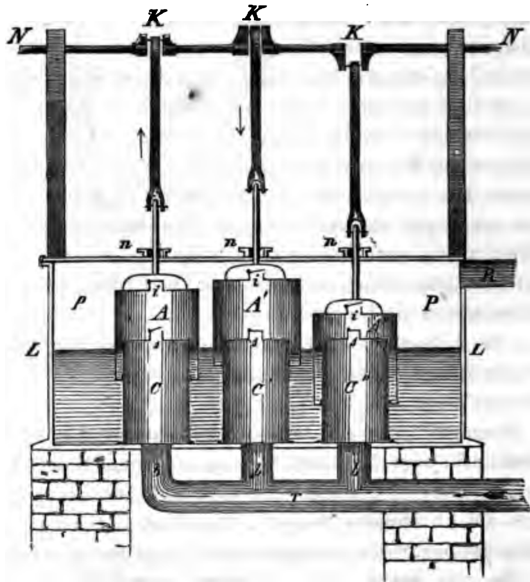


Aus dem Reiniger tritt das Gas in die Gasbehälter oder *Gasometer*. Diese sind glockenförmige Gefässe, welche in einen Behälter mit Wasser tauchen. Das Gas tritt von unten ein und hebt durch seinen Druck die Glocke, so dass sie im Wasser steigt. Das Gasometer hat nicht nur den Zweck, als Sammelapparat für eine grössere Menge fertigen Gases zu dienen, sondern auch, das Gas unter einem gleichmässigen Druck in die Röhren-

leitung zu treiben, damit eine ruhigere Flamme hervorgebracht werde. Um die Glocke zu erhöhen und dadurch mit demselben Wasserbehälter eine grössere Menge Gas aufzufangen, hat man dieselbe so eingerichtet, dass sie sich nach Art eines Fernrohrs auseinanderziehen lässt. Zu dem Ende ist der untere Rand der Glocke nach Aussen umgebogen und diese selbst ist von einem beiderseits offnen Cylinder umgeben, dessen innerer Rand nach Innen umgebogen ist, so dass der untere Rand der Glocke und der obere des Cylinders beim Emporsteigen der Glocke ineinandergreifen und der Cylinder dieselbe gleichsam verlängert. Das in der Rinne enthaltene Wasser hindert das Austreten des Gases.

Beim Durchgehen durch die verschiedenen Reinigungsapparate und Röhrenleitungen erfährt das Gas einen ziemlich bedeutenden Widerstand, und in Folge dessen wird der Druck ein beträchtlicher, wodurch der Verlust durch Ausströmen an stets vorhandenen undichten Stellen erheblich wird. Deshalb hat man besonders in grösseren Gasanstalten, in denen man zur Heranschaffung grosser Mengen Condensationswasser einer Dampfmaschine bedarf, diese zugleich benutzt, um entweder hinter oder vor dem Reiniger eine Art Luftpumpe, *Exhaustor,* in Thätigkeit zu setzen, durch welche das Gas aus den Retorten ausgezogen und durch die folgenden Apparate gedrückt wird. Die Einrichtung eines solchen Exhaustors zeigt Fig. 34. Aus dem Rohr r strömt das Gas durch b in die Cylinder C, C′, C″, welche sich in einem bis fast an den Rand der Cylinder (LL) mit Wasser gefüllten Kasten

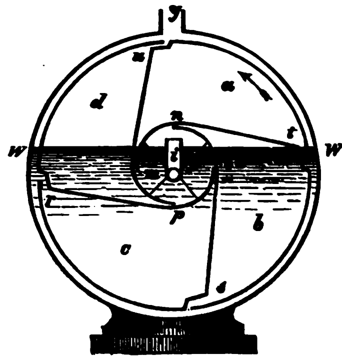
Fig. 34



len. Die Cylinder sind oben durch die Klappenventile s geschlossen. r diesen Cylindern bewegt sich ein glockenförmiges Gefäss, welches ebenoben ein Ventil i besitzt. Diese Glocken hängen an Stangen, welche ı eine Stopfbüchse n durch die obere Wand des Kastens gehen und oben urbeln K befestigt sind, welche durch die Axe NN in Drehung versetzt en können. In der abgebildeten Lage bewegt sich die über C befindliche ge aufwärts, die über C' abwärts, während die über C'' ihre tiefste Stelle rreicht hat. Bei dieser Bewegung öffnet sich die Klappe s über C, das lringt in den Raum A, dagegen schliesst sich die Klappe s über C', das befindliche Gas geht durch die Klappe i in den Raum P und ebenso bei Dadurch vermindert sich der Druck in r und das Gas wird aus P durch Rohr R ausströmen. Man erreicht durch die Exhaustoren auch noch, das Gas sofort nach seiner Bildung aus den Retorten entfernt wird. n nämlich das Gas längere Zeit in der glühenden Retorte verweilt, so tzen sich die schweren Kohlenwasserstoffe, und es scheidet sich Kohle iders an der unteren Fläche der Retorte als sehr feste, graphitartige te ab, die unter dem Namen *Retortengraphit* oder *Gaskohle* bekannt ist in prismatische Stücke geschnitten zu den *Bunsen*'schen Elementen sich besser eignet, als die zu demselben Zweck künstlich dargestellte Kohle.

Um die auf einer Gasanstalt producirte, sowie die einem Consumenten ferte Gasmenge zu ermitteln, wendet man sog. *Gasuhren* oder *Gaszähler*. Dieselben sind in beiden Fällen von gleicher Construction, nur der zu enden Menge entsprechend in den Dimensionen verschieden. Fig. 35 dazu dienen, das Princip dieser höchst sinnreichen Apparate zu ern. In einem cylinderförmigen Gefäss, hes bis zu der Linie WW mit Wasser lt ist, bewegt sich eine in vier mern a, b, c, d eingetheilte Trommel, ie noch eine cylinderförmige Abtheilin der Mitte besitzt. Die Kammern c, d stehen einerseits durch die schlitzigen Oeffnungen t, u, r, s mit dem Raum hen der Trommel und dem äusseren iuse in Verbindung, andererseits durch hnlichen Oeffnungen m, n, o, p mit dem n Raum. Die Schlitze sind so angeht, dass sich niemals diejenigen zwei, he zu *einer* Kammer gehören, gleichg ausserhalb des Wassers befinden ıen. Jede Kammer überspannt deshalb einen Halbkreis von einer nung bis zur andern. Das Gas strömt durch ein in der Achse des Cylinders brachtes Rohr i, welches über dem Wasserspiegel mündet, in die innere heilung ein. Die Trommel dreht sich um eine Achse, deren Lager rseits an der äusseren Trommelwand, andererseits an diesem Eintrittsbefestigt ist. Das Gas tritt bei der abgebildeten Stellung der Trommel aus

Fig. 35.



dem Rohr i durch den Schlitz in die Abtheilung b und in Folge des Druckes dreht sich die Trommel in der Richtung des Pfeils, wobei das Wasser durch den Schlitz s ausfliesst. Ist eine Drehung um 90° vollendet, so taucht der Schlitz n in das Wasser und der Schlitz o tritt an die Stelle von n, das Gas tritt durch o in die Abtheilung c u. s. w. Das in der Abtheilung d enthaltene Gas tritt in den Zwischenraum und aus diesem durch das Rohr y aus dem Gasmesser aus. Ist der Inhalt einer Abtheilung bekannt, so lässt sich leicht an einem mit der Achse in Verbindung stehenden Räderwerk die Anzahl der Umdrehungen und somit die Menge des durchgegangenen Gases ermitteln. Die in neuerer Zeit angewandten Gasuhren zeigen zwar im Princip die eben angedeutete Einrichtung, in der Ausführung weichen sie aber insofern ab, als die Scheidewände der beweglichen Trommel eine schräge Stellung zur Achse haben, wodurch ein geringerer Widerstand bei ihrer Bewegung durch das Wasser bewirkt wird. Um die Verdunstung des Wassers und auch dessen Gefrieren im Winter zu verhüten, füllt man die Gasuhren häufig mit einer Mischung von Glycerin und Wasser.

Von dem Gasbehälter aus strömt das Gas unter einem mässigen Druck in die Leitungsröhren und von diesen zu den *Brennern*. Dieselben sind entweder von Eisen, Messing, Porcellan oder Speckstein. Der Effekt der Beleuchtung ist wesentlich bedingt durch die Einrichtung der Brenner, deren man vier verschiedene Arten unterscheiden kann: 1. *Einlochbrenner*. Bei demselben strömt das Gas aus einer Oeffnung von kreisförmigem Querschnitt, die Flamme hat die Form einer Kerzenflamme. Für die Lichtentwicklung ist diese Flammenform aber offenbar die unvortheilhafteste (vergl. S. 50), weshalb diese Brenner auch nur selten Anwendung finden. 2. Die *Schnittbrenner* bestehen aus einem hohlen Rohr mit kugeliger Endfläche, in welche mit einer feinen Säge ein Schnitt gemacht ist. Die Flamme dieses Brenners ist fächerförmig ausgebreitet und von geringer Dicke. Eine ähnliche Flamme liefert 3. der *Manchester-* oder *Scott*'sche *Brenner*. Derselbe hat statt des Schlitzes der Schnittbrenner zwei runde Oeffnungen, welche unter einem Winkel von fast 90° gegen einander geneigt sind. Die austretenden Gasströme stossen gegen einander und bilden, wie zwei aufeinanderstossende Wasserstrahlen, eine gegen die Verbindungslinie der Oeffnungen senkrecht stehende Ebene. Diese Brenner geben eine im Verhältniss ihres Consums geringe Lichtentwicklung. 4. *Argandbrenner*. Derselbe bildet einen hohlen Ring, in dessen oberer Schlussplatte ein Kranz feiner Löcher (15—32) eingebohrt ist, aus denen das Gas ausströmt, so dass die Flamme ein hohler Cylinder ist, zu dessen innerer wie äusserer Fläche Luft tritt. Zur Hervorbringung eines besonderen Luftzuges sind die Argandbrenner stets mit einem Glascylinder versehen. Für Zimmerbeleuchtung sind die Argandbrenner, für Strassenbeleuchtung die Schnittbrenner vorzuziehen, weil letztere weniger empfindlich gegen Luftzug sind als erstere.

Von den bei der Gasfabrikation gewonnenen Nebenprodukten werden die Koks als Brennmaterial benutzt. Das ammoniakalische Wasser, welches *gegen 2 pCt.* Ammoniak enthält, dient zur Darstellung von Ammonverbin-

dungen (vergl. S. 79). Der Steinkohlentheer ist in neuerer Zeit ein werthvolles Produkt geworden, indem derselbe als Ausgangspunkt zur Darstellung einer grossen Reihe chemischer Verbindungen dient. Der Theer ist eine dicke, zähe Flüssigkeit von sehr complicirter und wechselnder Zusammensetzung. Unter der grossen Anzahl in demselben aufgefundener Verbindungen sind vorzugsweise Benzol, Toluol, Naphtalin, Anilin und Carbolsäure zu nennen. Wegen seines Gehalts an Carbolsäure wird der Theer als fäulnisswidrige Substanz zum Anstrich von Holz verwandt. Die grösste Menge wird der fraktionirten Destillation unterworfen, und dadurch werden die im Theer enthaltenen, eben genannten Produkte getrennt (vergl. S. 212 Anilin).

Wie S. 49 erwähnt ist, erhält man durch trockene Destillation des Holzes ein wenig leuchtendes Gas. Es lässt sich indessen nach *Pettenkofer* aus Holz ein ganz vorzügliches Leuchtgas herstellen, wenn man den bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltenen Theer in Dampfform durch glühende Röhren leitet. Dadurch wird derselbe zersetzt und es entstehen schwere Kohlenwasserstoffe, welche, dem Holzgas beigemischt dieses mit stark leuchtender Flamme brennend machen. Das Holzgas hat den grossen Vorzug, dass es keinen Schwefelwasserstoff enthält und nur von Kohlensäure gereinigt zu werden braucht, was durch Aetzkalk bewirkt wird. Das aus andern Stoffen (Harz, Fette, Petroleum) dargestellte Leuchtgas erfreut sich bis jetzt wegen des meist theureren Rohmaterials keiner allgemeineren Verbreitung, obgleich es ganz vorzüglich ist.

VI. Seife.

Unter Seife versteht man Verbindungen von fetten Säuren mit Metalloxyden und besonders mit Alkalien und alkalischen Erden. Dass durch Einwirkung der Alkalien auf Fette eigenthümliche Verbindungen entstehen, welche mit dem obigen Namen bezeichnet wurden, war schon lange bekannt, aber erst seit dem Anfange dieses Jahrhunderts hat man durch die Arbeiten von *Chevreul* über die chemische Natur dieser Verbindungen Aufklärung erhalten. Die Fette sind (vergl. S. 173) Salze und zwar Verbindungen der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure mit einer Base Glyceryloxyd. Diese Verbindung wird durch Alkalien zersetzt, das Alkali verbindet sich mit der Säure und das Glyceryloxyd bildet mit den Elementen des Wassers Glycerin. Diese Zersetzung der Fette durch starke Basen nennt man *Verseifung.* Die fetten Säuren bilden mit den Alkalien in Wasser lösliche, mit den alkalischen Erden und Metalloxyden in Wasser unlösliche Verbindungen. Da sich in allen Fetten, sowohl festen als flüssigen, die drei obengenannten Säuren neben einander finden, so sind die gewöhnlichen Seifen Gemenge der Kalioder Natronsalze dieser Säuren.

Die Eigenschaften der Seife sind sowohl von der Natur des angewandten Fettes, als von dem in ihr enthaltenen Alkali abhängig und zwar üben diese Basen den vorwiegendsten Einfluss aus. Man unterscheidet hauptsächlich *harte* oder *Natron-* und *weiche* oder *Kaliseifen.* Die Verbindungen des Natrons mit den festen Säuren sind fest und trocknen beim Liegen an der Luft zu einer harten Masse. Die Kaliseifen sind weich, von butterartiger Consistenz, trocknen an der Luft nicht ein, sondern ziehen, wenn sie künstlich von Wasser befreit sind, dieses sehr rasch aus der Luft wieder an; sie sind unter dem Namen *Schmierseifen* oder *braune Seifen* bekannt. Die Fettsäure hat auf die Consistenz der Seife insofern Einfluss, als die Stearin- und Palmitinsäure festere und härtere Seife bildet, als die Oelsäure, deshalb sind die aus Oelen bereiteten Schmierseifen wegen ihres Oelsäuregehaltes weicher, als die aus festen Fetten dargestellten.

Die Kali- wie die Natronseifen sind in heissem Wasser und in Alkohol löslich, beim Abkühlen der heissen, wässrigen Lösung erstarrt dieselbe zu einer Gallerte, da die Seife in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Kaliseife löst sich leichter, als die Natronseife. Bringt man Seife mit sehr vielem kaltem Wasser in Berührung, so tritt eine Zersetzung ein, es bildet sich saures stearinsaures Kali, welches sich in perlmutterglänzenden Schüppchen ausscheidet und Aetzkali geht in Lösung:



$$2\ C_{18}H_{35}KO_2 + H_2O = (C_{18}H_{35}KO_2 + C_{18}H_{36}O_2) + KHO.$$

Die Wirkung der Seife beruht auf dieser chemischen Zersetzung; das freie Alkali löst Fett und Schmutz auf und das feste, saure Salz nimmt die Unreinigkeiten mechanisch fort, in ähnlicher Weise, wie dieses beim Waschen mit Thon geschieht.

Die Seifen sind in Salzlösungen schwerer löslich, als in reinem Wasser, die Kaliseife erleidet in den Lösungen der Natronsalze besonders in Kochsalzlösung eine Zersetzung, indem sich Chlorkalium und Natronseife bildet, welche letztere, als in Salzlösungen unlöslich, sich als eine geronnene, feste Masse ausscheidet. Diese Umwandlung der Kaliseife in Natronseife durch Kochsalz bildete früher die gewöhnliche Methode zur Darstellung der Natronseife, welche jetzt auch direkt durch Verseifen der Fette mit Aetznatron erhalten wird.

Die zur Fabrikation der Seifen angewandten Rohmaterialien sind Fette aller Art — Talg, Schmalz, Oel, Thran, Palmöl, Cocosöl u. s. w. — und Lösungen von Aetzkali und Aetznatron. Die Aetzkalilauge stellten sich die Seifensieder früher dadurch her, dass sie Holzasche mit Aetzkalk vermischt in hölzernen Kasten, — *Aeschern,* — welche einen durchlöcherten Boden hatten, mit Wasser übergossen. Die erste abfliessende Lösung war die stärkste Lauge und wurde *Feuerlauge* genannt, der zweite schwächere Auszug hiess *Abrichtelauge.* Jetzt erhält man die Kali- und Natronlauge meist aus Pottasche und Soda durch Kochen mit Kalkmilch.

Das Sieden der Seife geschieht in schmiedeeisernen Kesseln, welche die Form eines unten abgerundeten Kegels besitzen und deren oberer Theil, der nicht vom Feuer umspült wird, aus Holz besteht und der *Sturz* genannt

wird. Dieser hat den Zweck, der beim Sieden stark schäumenden Flüssigkeit Raum zum Steigen zu gewähren. Soll das Sieden vor sich gehen, so bringt man die ganze Menge des zu verseifenden Fettes mit einem Theil der nöthigen Lauge in den Kessel und lässt sieden bis eine Verbindung zwischen dem vorhandenen Alkali und dem Fett eingetreten ist. Man gibt anfangs nicht die ganze zur Verseifung erforderliche Lauge zu, weil man gefunden hat, dass unter diesen Umständen die Verseifung sehr schwierig vor sich geht. Hat sich das Alkali vollständig mit Fett verbunden, so erscheint die Masse als eine klare, durchsichtige, glänzende Flüssigkeit, sie bildet den *Seifenleim.* Man setzt dann nach und nach so viel Lauge hinzu, als zur Verseifung des Fettes nothwendig ist. Ob das zugesetzte Alkali ausreichend ist, erkennt der Seifensieder daran, dass eine genommene Probe auf der Zunge einen *Stich* erzeugt. Dampft man die Flüssigkeit, die also eine Auflösung von Seife in Wasser ist, verunreinigt durch das Glycerin aus dem Fette und dem Salze aus der Lauge, soweit ein, dass sie beim Erkalten fest wird, so erhält man eine *Leimseife.* Zur Darstellung dieser Seife eignet sich von den Fetten besonders das Cocosöl. Die aus diesem oder aus Gemengen von Cocosöl und anderen Fetten dargestellten Seifen haben die Eigenschaft, sehr bedeutende Mengen Wasser und Lauge aufzunehmen. Solche stark wasserhaltige Seifen heissen *gefüllte Seifen,* die bis zu 75 pCt. Wasser enthalten können. Dieselben verlieren beim Aufbewahren einen grossen Theil ihres Wassers und nehmen an Gewicht und Volumen bedeutend ab. Setzt man zu einer Auflösung von Seife in heissem Wasser Kochsalz, so scheidet sich die Seife als geronnene, zusammengeballte Masse aus und setzt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, der *Unterlauge* ab. Eine so durch *Aussalzen* gewonnene Seife nennt man *Kernseife.* Die Unterlauge enthält dann das etwa überflüssig angewandte Alkali, die Salze und das Glycerin aus dem Fette. Lässt man eine Kernseife im Kessel nochmals sieden, so löst sie sich, und beim Abkühlen erstarrt die Lösung mit dem Wassergehalte zu einer immerhin noch festen Seife, welche *glatte* oder *geschliffene Seife* genannt wird und bis zu 50 pCt. Wasser enthalten kann.

Zur Herstellung der Kernseife bringt man einen Theil der nöthigen Kalilauge (Feuerlauge) im Kessel zum Sieden und setzt unter fortwährendem Umrühren die ganze Masse des Fettes (Talg) zu. Fett und Lauge bilden bald eine homogene Flüssigkeit, den Seifenleim, zu welchem man unter stetem Umrühren die übrige Lauge in kleinen Portionen setzt. Ist die Flüssigkeit so weit eingekocht, dass eine Probe beim Erkalten eine dicke Gallerte bildet, so setzt man Kochsalz zu. Hierdurch scheidet sich stearinsaures Natron in Flocken ab. Das Feuer wird entfernt und nach kurzer Zeit ist die Seife von der Unterlauge getrennt. Letztere wird abgelassen und die Seife nochmals unter Zufügen von schwacher Abrichtelauge zum Sieden erhitzt. Durch dieses zweite Sieden, das Klarsieden, wird die Seife weniger blasig und schaumig. Dann wird die Flüssigkeit in hölzerne Kästen (*Laden*), welche aus

einander zu nehmen sind, gefüllt und erkalten gelassen. Die fertige Seife wird mittels eines Drahtes in prismatische Stücke geschnitten.

Die Schmierseifen sind Kaliseifen, die bei gewöhnlicher Temperatur eine durchscheinende Gallerte bilden, welche je nach den angewandten Materialien eine grünliche oder bräunliche Farbe besitzt. Es werden meist schlechtere Fette, Rüböl, Leinöl, Thran und Oelsäure, welche bei der Fabrikation der Stearinkerzen als Nebenprodukt erhalten wird, mit Kalilauge verseift und der ganze Kesselinhalt in Fässern erkalten gelassen. Setzt man den flüssigen Fetten bei der Verseifung etwas Talg zu, so scheidet sich aus der Seifenmasse stearinsaures Kali in sternförmigen Krystallen aus und bildet das sog. Seifenkorn. Ein ähnliches Korn ertheilt man der Seife durch Zumischen von Stärke- und Kalkkörnern.

Die Toilettenseifen werden meist aus reinen Materialien — Natronlauge und Talg — hergestellt und durch zugesetzte ätherische Oele parfümirt. Die sog. Bittermandelseife verdankt ihren Geruch beigemengtem Nitrobenzol. Durch Zusetzen verschiedener Farbstoffe lässt sich der Seife jede Färbung ertheilen und rührt man solche Stoffe in die gerade steifwerdende Seife ein, so erhält diese ein marmorähnliches Ansehen.

Stoechiometrische Aufgaben.

1. Wie viel Grm. Sauerstoff und Quecksilber sind in 100 Grm. Quecksilberoxyd enthalten? (vergl. S. 12.)

Aus der Gleichung $HgO = Hg + O$ folgt, dass in 1 Vbg. = 216 Gwth. Quecksilberoxyd 1 Vbg. = 16 Gwth. Sauerstoff und 1 Vbg. = 200 Gwth. Quecksilber enthalten sind. Also

$$216 : 16 = 100 : x \qquad x = 7{\cdot}4 \text{ Sauerstoff.}$$
$$216 : 200 = 100 : y \qquad y = 92{\cdot}6 \text{ Quecksilber.}$$

2. Wie viel Loth Sauerstoff erhält man durch Erhitzen von 1 Pfd. (50 Loth) chlorsaurem Kali?

Aus der S. 12 für diese Zersetzung angegebenen Gleichung folgt, dass aus 1 Vbg. = 122·5 Gwth. chlorsaurem Kali 3 Vbg. = 3 . 16 = 48 Gwth. Sauerstoff erhalten werden. Also

$$122{\cdot}5 : 48 = 50 : x \qquad x = 19{\cdot}59 \text{ Lth.}$$

3. Wie viel Loth Braunstein sind zu glühen, um 25 Loth Sauerstoff darzustellen? (vergl. S. 12.) 203·9 Loth.

4. Wie viel chlorsaures Kali gebraucht man zur Darstellung von 26·47 Grm. Sauerstoff? (vergl. S. 12.) 67·55 Grm.

5. Wie viel Chlorkalium erhält man hierbei als Rückstand? 41·08 Grm.

6. Wie viel Grm. Wasserstoff erhält man durch Einwirkung von 10 Grm. Kalium auf Wasser? (vergl. S. 15.) 0·256 Grm.

7. Wie viel Grm. Zink und wie viel Schwefelsäure gebraucht man zur Darstellung von 18 Grm. Wasserstoff? (vergl. S. 16.) 585·0 Grm. Zn und 882·0 Grm. H_2SO_4.

8. Wie viel Grm. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd $ZnSO_4 + 7 H_2O$ erhält man bei dem vorigen Process? 2583 Grm.

9. Wie viel Grm. Natrium gebraucht man, um 7·5 Grm. Wasserstoff darzustellen? 172·5 Grm.

10. Wie viel Loth Wasserstoff erhält man durch Ueberleiten von Wasserdampf über 60 Loth Eisen? und wie viel wiegt das dabei erhaltene Eisenoxyduloxyd? (vergl. S. 16.) 2·857 Loth H und 82·857 Loth Fe_3O_4.

11. Wie viel Grm. Wasser erhält man durch Verbrennen von 15 Grm. Wasserstoff, und wie viel Sauerstoff ist dazu erforderlich? (vergl. S. 19.) 135 Grm. H_2O und 120 Grm. O.

12. Wie viel Grm. Sauerstoff sind in 100 Grm. krystallisirtem Kupfervitriol $CuSO_4 + 5 H_2O$ enthalten? 57·71 Grm.

13. Wie viel Procent Wasser enthält die krystallisirte Soda $Na_2CO_3 + 10 H_2O$? 62·9 pCt.

14. Wie viel Pfund Natronsalpeter gebraucht man zur Darstellung von 100 Pfund Salpetersäure? (vergl. S. 23.) 134·92 Pfd.

15. Wie viel Kilogrm. Eisenoxyd bleibt als Rückstand beim Verbrennen von 100 Kilogrm. Schwefelkies? (vergl. S. 34.) 66·66 Kilogrm.

16. Wie viel Centner Schwefelsäure erhält man aus 100 Ctr. Schwefel, wenn alle SO_2 in H_2SO_4 verwandelt wird? (vergl. S. 32.) 306·25 Ctr.

17. Wie viel Grm. Eisenoxyd erhält man durch Glühen von 500 Grm. krystallisirtem Eisenvitriol $FeSO_4 + 7 H_2O$? (vergl. S. 34.) 143·8 Grm.

18. Wie viel Schwefel ist in 650 Kilogrm. Schwefelkies enthalten, welcher durch 7·5 pCt. fremder Substanzen verunreinigt ist? 320·66 Kilogrm.

19. Wie viel Ctr. Eisen erhält man aus 525 Ctr. Mangneteisenstein Fe_3O_4, der 20 pCt. Bergart enthält? 304·1 Ctr.

20. Wie viel Pfund salpetersaures Kali sind erforderlich, um 100 Pfd. Salpetersäure darzustellen, welche 40 pCt. HNO_3 enthält? 320·63 Pfd.

21. Wie viel Pfund Salzsäure (HCl) erhält man aus 20 Pfd. Kochsalz, und wie viel wiegt das dabei erhaltene schwefelsaure Natron Na_2SO_4? (vergl. S. 55.) 12·5 Pfd. HCl und 24·27 Pfd. Na_2SO_4.

22. Wie viel Grm. Salpetersäure von 35 pCt. an HNO_3 sind erforderlich, um mit 50 Grm. Kupfer Stickstoffoxyd zu bilden? (vergl. S. 26.) 377·95 Grm.

23. Wie viel Grm. Kupfer und Schwefelsäure gebraucht man zur Darstellung von 35 Grm. schwefliger Säure, und wie viel wiegt der dabei erhaltene krystallisirte Kupfervitriol $CuSO_4 + 5 H_2O$? (vergl. S. 31.) 34·72 Kupfer, 107·2 H_2SO_4, 136·44 Kupfervitriol.

24. Wie viel Phosphor ist in 100 Pfd. Knochenasche enthalten, welche aus $^4/_5$ ihres Gewichts phosphorsaurem und $^1/_5$ kohlensaurem Kalk besteht? (vergl. S. 38.) 16·0.

25. Wie viel Kieselfluorkalium ist durch Kalium zu zersetzen, um 6·5 Loth Silicium zu erhalten? (vergl. S. 43.) 51·07.

26. Wie viel Grm. wiegt ein Liter Wasserstoff? 0·0895 Grm.

27. Wie viel Grm. Wasserstoff erhält man durch 50 Grm. Natrium? 2·174 Grm.

28. Welchen Raum (Liter) nehmen diese 2·174 Grm. Wasserstoff ein? 24·27 Liter.

29. Wie viel Liter Wasserstoff erhält man durch Einwirkung von 50 Grm. Natrium auf Wasser? 24·27 Liter.

30. Wie viel Liter Sauerstoff erhält man durch Erhitzen von 750 Grm. Quecksilberoxyd? (vergl. S. 12.) 38·88 Liter.

31. Wie viel Liter schwefliger Säure erhält man durch Verbrennen von 50 Grm. Schwefel? 34·98 Liter.

32. Wie viel Grm. Kupfer und Schwefelsäure gebraucht man zur Darstellung von 46 Liter schwefliger Säure? (vergl. S. 31.) 130·53 Grm. Kupfer und 402·8 Grm. Schwefelsäure.

33. Wie viel Grm. Marmor gebraucht man zur Darstellung von 25 Liter Kohlensäure, und wie viel Salpetersäure HNO_3 ist dazu erforderlich? (vergl. S. 46.) 112·3 Grm. Marmor und 141·49 Grm. Salpetersäure.

34. Wie viel Liter Sauerstoff erhält man durch Glühen von 500 Grm. Braunstein? (vergl. S. 12.) 42·90 Liter.

35. Wie viel Grm. Kupfer gebraucht man zur Darstellung von 72 Liter Stickstoffoxyd? (vergl. S. 26.) 307·10 Grm.

36. Wie viel Liter Wasserstoff gebraucht man zur Reduktion von 27 Grm. Eisenoxyd? 11·31 Liter.

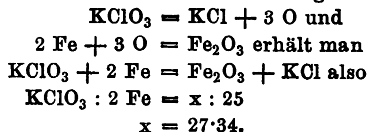
37. Wie viel Liter Sauerstoff erhält man durch Glühen von 2550 Grm. Braunstein, welcher 7 ½ pCt. fremder Bestandtheile enthält? 202·5 Liter.

38. Wie viel überchlorsaures Kali erhält man aus 100 Grm. chlorsaurem Kali, und wie viel Liter Sauerstoff werden bei diesem Process frei? (vergl. S. 57.) 56·5 Grm. $KClO_4$ und 9·15 Liter O.

---

39. Wie viel Grm. chlorsaures Kali sind erforderlich, um den Sauerstoff zu liefern, welcher zum Verbrennen von 25 Grm. Eisen zu Eisenoxyd nöthig ist?

Aus der Gleichung $KClO_3 = KCl + 3\ O$ (S. 12.) geht hervor, dass aus 1 Vbg. chlorsaurem Kali 3 Vbg. Sauerstoff erhalten werden. Die Ueberführung von Eisen in Eisenoxyd erfolgt nach der Gleichung $2\ Fe + 3\ O = Fe_2O_3$, also liefert 1 Vbg. chlorsaures Kali den zum Verbrennen von 2 Vbg. Eisen erforderlichen Sauerstoff. Durch Addition der beiden Gleichungen:



$$KClO_3 = KCl + 3\ O \text{ und}$$
$$2\ Fe + 3\ O = Fe_2O_3 \text{ erhält man}$$
$$KClO_3 + 2\ Fe = Fe_2O_3 + KCl \text{ also}$$
$$KClO_3 : 2\ Fe = x : 25$$
$$x = 27{\cdot}34.$$

40. Wie viel Pfund krystallisirter Soda ($Na_2CO_3 + 10\ H_2O$) erhält man nach dem *Leblanc*'schen Verfahren aus 527 Pfund Kochsalz? (vergl. S. 75.) 1288·22 Pfd.

41. Es sollen 5 Pfund salpetersaures Kupferoxyd (CuN_2O_6) dargestellt werden aus Kupfer und Salpetersäure. Wie viel Salpeter ist erforderlich, um die nöthige Salpetersäure zu liefern? (vergl. S. 23 und 26) 7·182 Pfd.

42. Es sollen 120 Grm. chlorsaures Kali aus Kalilauge und Chlor dargestellt werden. Wie viel Braunstein ist durch Salzsäure zu zersetzen, um das nöthige Chlor zu liefern? (vergl. S. 53 und 57.) 255·67 Grm.

43. Wenn Wasser das 500fache Volumen Ammoniak aufnimmt, wie viel Grm. Salmiak gebraucht man zur Darstellung des Ammoniaks, welches nöthig ist, um 1 Kilogrm. Wasser mit Ammoniak zu sättigen? 1197·4 Grm.

44. Wenn Wasser das 400fache Vol. Salzsäure absorbirt, wie viel Kilogramm Kochsalz und Schwefelsäure gebraucht man zur Darstellung der Salzsäure, welche von 250 Liter Wasser absorbirt wird? Wie viel kryst. Glaubersalz erhält man hierbei als Nebenprodukt? 261·53 Kilogrm. NaCl, 319·05 H_2SO_4 und 719·68 Glaubersalz.

45. Beim Auflösen von geschmolzenem Chlorcalcium in Wasser nimmt dieses $6H_2O$ auf und löst sich in dem übrigen Wasser als $CaCl_2 + 6H_2O$. Wie viel dieser Verbindung ist in 100 Grm. Wasser gelöst, wenn man 18 Grm. $CaCl_2$ in 100 Grm. Wasser wirft? 43·05.

46. Wiel viel Centner Schwefelsäure erhält man aus 500 Ctr. Schwefelkies, welcher 8 pCt. Bergart enthält? (vergl. S. 34.) 751·3 Ctr.

47. Wie viel Phosphor gewinnt man aus 100 Pfd. Knochenasche, wenn dieselbe $^4/_5$ phosphorsauren Kalk enthält? (vergl. S. 38.) 10·66 Pfd.

48. Zur Bestimmung des Eisengehalts einer Substanz wird dieselbe in Wasser oder Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure gekocht, um das Oxydul in Oxyd zu verwandeln, und dieses durch Ammoniak als Oxydhydrat gefällt. Das durch Glühen desselben erhaltene Oxyd wird gewogen und daraus der Eisengehalt berechnet. 5·340 Grm. eines Eisenerzes gaben 4·701 Grm. Eisenoxyd. Wie viel Procent Eisen enthält das Mineral? 61·6 pCt.

49. Um in einer Legirung, welche aus Zinn und Blei besteht das Gewichtsverhältniss beider Metalle zu bestimmen, wird eine abgewogene Menge der Legirung durch Glühen an der Luft oxydirt und das Gewicht der Oxyde bestimmt. 6 Grm. einer solchen Legirung geben 7·238 Grm. eines Gemenges von Zinnoxyd und Bleioxyd. Aus wieviel Theilen Zinn und Blei besteht die Legirung?

Bezeichnet man das in 6 Grm. der Legirung enthaltene Zinn mit x das Blei mit y, so ist

$$1)\ x + y = 6$$

da aus 118 Gwthl. Zinn 150 Gwth. Zinnoxyd und aus 207 Gwth. Blei 223 Gwth. Bleioxyd entstehen, so erhält man aus 1 Gwth. Zinn 1·271 Zinnoxyd und aus 1 Gwth. Blei 1·077 Bleioxyd, also

$$2)\ 1{\cdot}277\,x + 1{\cdot}077\,y = 7{\cdot}238.$$

Aus diesen beiden Gleichungen berechnet sich

$$x = 4 \text{ und } y = 2.$$

50. Ein Gemisch von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali wog 25·035 Grm. Die Lösung desselben in Wasser gab mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher 34·368 Grm. wog. Wie viel von jedem Salze enthielt das Gemisch?

2·800 Grm. Na_2SO_4 und 22·235 Grm. K_2SO_4.

51. Um Chlor und Brom neben einander zu bestimmen, werden beide mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das Gemisch von Brom- und Chlorsilber gewogen und dann durch Ueberleiten von Chlor das Bromsilber in Chlorsilber übergeführt. Aus einer gegebenen Lösung erhielt man 11·570 Grm. Chlor-Bromsilber, nach dem Ueberleiten von Chlor wog das Chlorsilber 9·281 Grm. Wie viel Chlor und Brom enthielt die Lösung? 0·470 Cl und 4·115 Br.

52. Eine Lösung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali hinterlässt beim Eindampfen einen Rückstand von 15·750 Grm. Nach dem Uebergiessen mit Schwefelsäure und Glühen der Sulfate hinterbleibt 20·132 Grm. Salz. Wie viel kohlensaures Kali und wie viel kohlensaures Natron war in der Lösung? 3·47 Grm. Na_2CO_3 und 12·28 K_2CO_3.

53. Wie viel CC. Sauerstoff erhält man bei 20° und einem Luftdruck von 760 Mm. aus 12 Grm. chlorsaurem Kali, wenn der Ausdehnungscoefficient des Sauerstoffs 0·00366 ist und 1000 CC. Wasserstoff 0·0895 Grm. wiegen? 3523·8 CC. O.

54. Wie viel Grm. Zink gebraucht man, um 225 Liter Wasserstoff bei 18° und 745 Mm. Barometerstand darzustellen, wenn der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs = 0·00365 ist? 601·9 Grm.

55. Eine chemische Verbindung besteht aus 28·16 pCt. Kalium, 26·35 pCt. Cl und dem Rest Sauerstoff. Durch welche Formel lässt sich die Zusammensetzung dieses Salzes ausdrücken? $KClO_4$. (S. 148)

56. Welches ist die Formel einer einbasischen Säure, von der 0·312 Grm. bei der Verbrennung 0·6240 Grm. Kohlensäure und 0·2552 Grm. Wasser gaben und von welcher 0·390 Grm Silbersalz beim Verbrennen 0·216 Grm. Silber hinterliessen? $C_4H_8O_2$ Buttersäure. (Vergl. S. 148.)

57. Eine organische Verbindung ergab bei der Elementaranalyse aus 0·301 Grm. 0·2207 Grm. Kohlensäure, 0·1806 Grm. Wasser und 0·1706 Ammoniak. Aus 0·120 Grm. der salzsauren Verbindung erhält man 0·178 Grm. Chlorsilber. Welche Formel drückt die Zusammensetzung der Verbindung aus? CH_4N_2O Harnstoff.

58. Von einer aus Kohlenstoff und Wassersoff bestehenden organischen Verbindung gaben 0·221 Gramm bei der Elementaranalyse 0·7597 Grm. Kohlensäure und 0·1243 Grm. Wasser. Die Dampfdichte wurde zu 4·43 gegefunden. Welche Formel entpricht diesen Zahlen? $C_{10}H_8$ Naphtalin. (vergl. S. 151.)

59. Wenn feststeht, dass beim Erhitzen von Braunstein nur Sauerstoff und Manganoxydoxydul entsteht, so lässt sich der hierbei stattfindende chemische Process durch die Gleichung ausdrücken: $xMnO_2 = yMn_3O_4 + zO$. Welche kleinsten Werthe haben die Coefficienten x, y und z?

Aus der Gleichung folgt

$$\text{für Mn} \quad x = 3y$$
$$\text{für O} \quad 2x = 4y + z$$

Das gewöhnliche Verfahren der Lösung solcher diophantischen Gleichungen lässt sich bei allen Aufgaben dieser Art vereinfachen. Man erhält nämlich stets Gleichungen, bei welchen sämmtliche Summanden eine Unbekannte als Faktor haben. Eliminirt man so weit als möglich, so erhält man in den meisten Fällen schliesslich eine Gleichung mit 2 Unbekannten von der Form $ax = by$, in welcher a und b keinen gemeinsamen Divisor haben. Dann ist keine andere kleinste Lösung möglich als $y = a$ und $x = b$ und daraus finden sich dann die übrigen Unbekannten.

Aus den obigen Gleichungen $x = 3y$ und $2x = 4y + z$ erhalten wir

$$6y = 4y + z \text{ und } 2y = z,$$
$$\text{also } z = 2,\ y = 1 \text{ und } x = 3.$$

60. Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure entsteht salpetersaures Zinkoxyd, Wasser und Ammoniak. Durch welche Gleichung lässt sich der Process ausdrücken?



$$4Zn + 9HNO_3 = 4ZnN_2O_6 + 3H_2O + NH_3.$$

61. Beim Erwärmen von chlorsaurem Kali mit Salzsäure entsteht Chlorkalium, Wasser und ein Gas von der Zusammensetzung der unterchlorigen Säure Cl_2O. Welche Gleichung stellt diesen Process dar?



$$2KClO_3 + 6HCl = 2KCl + 3H_2O + 3Cl_2O.$$

62. Zur Bestimmung des Verbindungsgewichtes des Quecksilbers wurde reines Quecksilberoxyd durch Erhitzen zersetzt und das dabei entstehende Quecksilber sorgfältig aufgefangen. Es wurde erhalten aus 51·0265 Grm. Oxyd 47·2495 Grm. Quecksilber. Wie gross ist hiernach das Verbindungsgewicht desselben, wenn das des Sauerstoffs = 16 ist? 200·15.

63. Das Verbindungsgewicht des Wismuths wurde durch Oxydation des Metalls zu Oxyd mit Hülfe von Salpetersäure und Glühen des Nitrats bestimmt. Wie gross ist das Verbindungsgewicht des Wismuths, wenn das Oxyd 10·347 pCt. Sauerstoff enthält und die Formel des Oxydes Bi_2O_3 ist? 207·995.

64. Wie gross ist das Verbindungsgewicht des Phosphors, wenn man durch Verbrennen von 100 Grm. rothem Phosphor 228·918 Grm. Phosphorsäureanhydrit erhält? 31·02.

65. Um das Verbindungsgewicht des Natriums zu bestimmen wurde chlorsaures Natron durch Erhitzen zersetzt. Aus 100 Grm. $NaClO_3$ erhielt man 54·930 Grm. NaCl. Wie gross ist das Verbindungsgewicht des Natriums, wenn O = 16 und Cl = 35·5 ist? 23,001.

Tabelle

der früher und jetzt gebräuchlichen Verbindungsgewichte der häufiger vorkommenden Elemente.

	Zeichen.	Aelteres Vbg. 0=8	Neueres Vbg. 0=16		Zeichen.	Aelteres Vbg. 0=8	Neueres Vbg. 0=16
Aluminium	Al	13·7	27·5	Kupfer	Cu	31·7	63·5
Antimon	Sb	122	122	Magnesia	Mg	12	24
Arsen	As	75	75	Mangan	Mn	27·5	55
Barium	Ba	68·5	137	Natrium	Na	23	23
Blei	Pb	103·5	207	Nickel	Ni	29	58
Bor	B	11	11	Phosphor	P	31	31
Brom	Br	80	80	Platin	Pt	98·7	197·5
Cadmium	Cd	56	112	Quecksilber	Hg	100	200
Calcium	Ca	20	40	Sauerstoff	O	8	16
Chlor	Cl	35·5	35·5	Schwefel	S	16	32
Chrom	Cr	26	52	Silber	Ag	108	108
Eisen	Fe	28	56	Silicium	Si	14	28
Fluor	Fl	19	19	Stickstoff	N	14	14
Gold	Au	196	196	Strontium	Sr	43·7	87·5
Jod	J	127	127	Wasserstoff	H	1	1
Kalium	K	39	39	Wismuth	Bi	208	208
Kobalt	Co	29·5	59	Zink	Zn	32·5	65
Kohlenstoff	C	6	12	Zinn	Sn	59	118

Volumgewichte.

1. Feste Körper.

	V. G.		V. G.
Achat	2·59	Eisen (Roheisen)	7·4
Alaun (Kalithonerde, kryst.)	1·72	Elfenbein	1·9
Aluminium	2·67	Feldspath	2·66
Antimon	6·71	Flussspath	3·15
Arsen	5·69	Gips, kryst.	2·33
Asbest	2·50	Glas	2·5—3·5
Asphalt	1·10	Gold	19·3
Bernstein	1·08	Graphit	2·33
Blei	11·40	Jod	4·95
Bleioxyd	9·36	Kalium	0·86
Bleizucker	2·39	Kautschuk	0·93
Blutlaugensalz	1·83	Knochen	1·6
Bor	2·68	Kobalt	8·51
Cadmium	8·67	Kohlenstoff (Holzkohle)	1·5
Calcium	1·57	Kochsalz	2·16
Campher	0·99	Kreide	2·5
Chrom	6·8	Kupfer	8·95
Cellulose	1·52	Magnesium	1·75
Chlorsilber	5·55	Mangan	7·2
Diamant	3·47	Mennige	8·6
Eisen (geschmiedet)	7·7	Messing	8·44

	V. G.		V. G.
Natrium	0·96	Schwefels. Baryt	4·47
Nickel	8·9	„ Kupferoxyd, kryst.	2·30
Paraffin	0·87	Silber	10·55
Phosphor	2·0	Silicium	2·5
Platin	21·4	Stahl	7·8
Porcellan	2·3	Stärkemehl	1·53
Rohrzucker	1·60	Strontium	2·5
Salmiak	1·53	Thon	1·8—2·6
Salpetersaures Kali	2·08	Wachs	0·96
„ Natron	2·26	Wallrath	0·94
„ Bleioxyd	4·50	Wismuth	9·76
„ Silberoxyd	4·35	Zink	7·1
Schwefel	2·0	Zinn	7·3

2. Flüssige Körper.

	V. G.		V. G.
Aceton	0·81	Essigäther	0·88
Aether	0·73	Essigsäure	1·08
Aldehyd	0·79	Kohlensäure (comprimirt)	0·83
Alkohol absol.	0·79	Leinöl	0·93
Amylalkohol	0·82	Milch	1·03
Ammoniak (comprimirt)	0·73	Quecksilber	13·59
Anilin	1·03	Rüböl	0·91
Baumöl	0·91	Salpetersäure	1·54
Benzol	0·85	Schwefelkohlenstoff	1·27
Brom	3·18	Schwefelsäure	1·84
Buttersäure	0·98	Schweflige Säure (comprimirt)	1·49
Chlor (comprimirt)	1·33	Terpentinöl	0·87
Choroform	1·48	Zinnchlorid	2·26
Cyan (comprimirt)	0·86	Wasser	1·00

3. Gase und Dämpfe.

	H=1	Luft=1		H=1	Luft=1
Brom	80	5·54	Schwefel	32	2·200
Chlor	35·5	2·45	Stickstoff	14	0·972
Jod	127	8·78	Wasserstoff	1	0·0692
Sauerstoff	16	1·105			

Aethyl	29	2·00	Methylwasserstoff (Sumpfgas)	8	0·55
Aether	37	2·56	Naphtalin	64	4·43
Aethylen	14	0·96	Phosphorchlorür	68·7	4·75
Alkohol	23	1·59	Phosphorwasserstoff	17	1·185
Ammoniak	8·5	0·59	Untersalpetersäure	23	1·59
Bromwasserstoff	40·5	2·80	SchwefligeSäure-Anhydrit	32	2·211
Chlorwasserstoff	18·2	1·262	Schwefelsäure-Anhydrit	40	2·77
Cyan	26	1·800	Schwefelkohlenstoff	19	2·64
Cyanwasserstoff	13·5	0·935	Schwefelwasserstoff	17	1·191
Essigsäure	30	2·076	Stickstoffoxyd	15	1·039
Fluorwasserstoff	10	0·69	Stickstoffoxydul	22	1·523
Jodwasserstoff	64	4·43	Wasserdampf	9	0·623
Kohlenoxyd	14	0·967			
Kohlensäure-Anhydrit	22	1·529			

1 Vol. Wasser absorbirt:

	Vol. bei 0°.	Vol. bei 15°.
Wasserstoff	0·019	0·019
Stickstoff	0·020	0·015
Sauerstoff	0·041	0·030
Kohlenoxydgas	0·032	0·024
Oelbildendes Gas	0·250	0·160
Kohlensäure	1·80	1·002
Chlor	fest	2·37
Schwefelwasserstoff . . .	4·37	3·23
Schweflige Säure	68·88	43·56
Chlorwasserstoff	525·80	447·80
Ammoniak	1048·00	727·00

Volumgewicht der Salpetersäure

bei verschiedenem Gehalt an HNO_3, bei 15° C.

V. G.	pCt. Säure.	V. G.	pCt. Säure.	V. G.	pCt. Säure.	V. G.	V. G.
1·530	100·0	1·438	74·0	1·304	48·0	1·132	22·0
1·524	98·0	1·431	72·0	1·290	46·0	1·120	20·0
1·516	96·0	1·423	70·0	1·276	44·0	1·108	18·0
1·509	94·0	1·414	68·0	1·264	42·0	1·096	16·0
1·503	92·0	1·405	66·0	1·251	40·0	1·083	14·0
1·495	90·0	1·395	64·0	1·237	38·0	1·071	12·0
1·488	88·0	1·386	62·0	1·225	36·0	1·059	10·0
1·481	86·0	1·374	60·0	1·211	34·0	1·046	8·0
1·474	84·0	1·363	58·0	1·198	32·0	1·034	6·0
1·467	82·0	1·353	56·0	1·185	30·0	1·022	4·0
1·460	80·0	1·341	54·0	1·172	28·0	1·010	2·0
1·452	78·0	1·330	52·0	1·158	26·0	1·000	1·0
1·445	76·0	1·317	50·0	1·144	24·0		

Tabelle

über den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit an Ammoniak bei verschiedenem Volumgewicht für 14° C.

V. G.	NH_3 pCt.	V. G.	NH_3 pCt.	V. G.	NH_3 pCt.	V. G.	NH_3 pCt.
0·884	36	0·905	27	0·931	18	0·963	9
0·886	35	0·907	26	0·934	17	0·967	8
0·888	34	0·910	25	0·938	16	0·970	7
0·890	33	0·913	24	0·941	15	0·974	6
0·892	32	0·916	23	0·944	14	0·979	5
0·895	31	0·919	22	0·948	13	0·983	4
0·897	30	0·922	21	0·952	12	0·987	3
0·900	29	0·925	20	0·955	11	0·991	2
0·902	28	0·928	19	0·959	10	0·995	1

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Berichtigungen.

Seite	68	Zeile	14 v. o.	lies	H_2O	statt	N_2O
„	94	„	18 v. o.	„	Fe 56	„	Fe56
„	134	„	8 v. o.	„	$SnCl_2$	„	Sn_2Cl
„	153	„	7 v. o.	„	verglichen	„	vergleichen
„	176	„	6 v. u.	„	$C_7H_5ClO_2$	„	$C_7H_5CO_2$
„	178	„	15 v. o.	„	$C_6H_5NO_2$	„	$C_6H_5N_2O$
„	201	„	12 v. u.	„	$\left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	„	$\left.\begin{matrix}P\\N_3\end{matrix}\right\}O_3$

Von demselben Verfasser erschien in **dritter**, vermehrter und verbesserter Auflage:

Anleitung
zur
Chemischen Analyse
für
Anfänger,
besonders
für den Unterricht an Real- und Gewerbeschulen.

Von

Dr. Fr. Rüdorff.

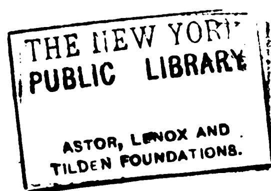
1872. gr. 8. 48 S. 6 Sgr.

Das Schriftchen, welches nach dem Urtheil Sachverständiger ganz geeignet ist, die Schüler mit den Grundprincipien der analytischen Chemie vertraut zu machen, kann als eine Ergänzung des vorliegenden **„Grundrisses der Chemie"** betrachtet werden. Bei den darin vorgeschriebenen Methoden sind die meist geringen Hülfsmittel unserer Schullaboratorien ganz besonders berücksichtigt, und wegen seiner Brauchbarkeit, auch in dieser Hinsicht, hat sich das Buch bereits bei seinem ersten Erscheinen in vielen Schulen Eingang verschafft.

Die dritte Auflage enthält wesentliche Verbesserungen und Bereicherungen, welche theils vom Autor selbst bei seinem praktischen Unterricht als nothwendig befunden, theils von anderen Seiten gewünscht und vom Verfasser als zweckdienlich anerkannt worden sind. — Wir hegen deshalb die Hoffnung, dass das Werkchen, indem es zum dritten Mal seine Bahn antritt, das bisherige Absatzgebiet noch erweitern werde und sind gern bereit, auf Verlangen den betreffenden Fachlehrern ein Exemplar behufs näherer Kenntnissnahme gratis und franco zuzustellen.

Die Verlagshandlung von J. **Guttentag** (D. Collin) in Berlin,
Zimmerstr. 88.

Druck von W. Drugulin in Leipzig.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

Anleitung

zur

Chemischen Analyse

für Anfänger,

besonders für den

Unterricht an Real- und Gewerbeschulen.

Von

Dr. Fr. Rüdorff,

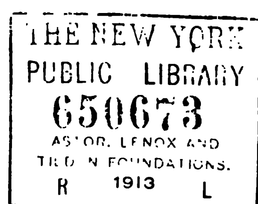
Professor an der Friedrichs-Werderschen Gewerbeschule in Berlin.

Vierte, verbesserte Auflage.

Berlin.

Verlag von J. Guttentag (D. Collin).

1875.



Der vorliegende Leitfaden, welcher ursprünglich nur die Bestimmung hatte, meinen Schülern bei ihren analytisch-chemischen Arbeiten als Wegweiser zu dienen, hat auch in weiteren Kreisen Beachtung gefunden.

Das Arbeiten der Schüler im chemischen Laboratorium und namentlich die private Beschäftigung mit chemischen Experimenten ohne alle Anleitung artet nur zu leicht in ein planloses Probiren aus, und in Folge der vielen misslungenen Versuche erkaltet das anfangs sehr rege Interesse gar zu bald. Sollen die Arbeiten im Laboratorium ihren Zweck als allgemeines Bildungsmittel nicht verfehlen, so ist eine bestimmte Ordnung, eine Stufenfolge vom Leichten zum Schweren inne zu halten, wobei aber vor Allem darauf zu sehen ist, dass sich der Schüler Rechenschaft darüber giebt, warum er jede einzelne Operation so und nicht anders macht, dass er sich des Grundes für jeden Weg, den er einschlägt, bewusst ist. Das ist aber nur dann möglich, wenn er mit dem gegenseitigen Verhalten der Körper genau bekannt ist und eine Einsicht in das Wesen des chemischen Processes besitzt, der unter seinen Augen sich vollführt. Der einzige Weg, der zu diesem Ziele führt, ist die gründliche Beschäftigung mit der analytischen Chemie: und in dem vorliegenden Schriftchen ist der Versuch gemacht, den Schülern einen Führer auf diesem Wege in die Hand zu geben.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass gerade die analytische Chemie den Anfänger wegen der ausserordentlichen Menge des zu überblickenden Materials zurückschreckt, und dass es ihm ohne Beihülfe eines erfahrenen Lehrers fast unmöglich wird, sich in den sonst vortrefflichen Anleitungen zurecht zu finden, und liegt hierin der Hauptgrund, weshalb dieser Zweig der Chemie in unseren Schullaboratorien bisher so wenig Beachtung gefunden hat.

Deshalb ist vor Allem eine Beschränkung des zu behandelnden Stoffes geboten, und der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gestellt, die Principien der analytischen Chemie an einer kleinen Anzahl von Grundstoffen und ihren wichtigsten anorganischen Verbindungen auseinander zu setzen. Bei der Auswahl dieser Stoffe musste selbst-

verständlich auf die geringen Hülfsmittel, welche unseren Schülern im Laboratorium zu Gebote stehen, Rücksicht genommen werden. Beherrscht der Schüler erst einen kleinen Kreis von Elementen, so wird es ihm später ein Leichtes sein, andere an die bekannten anzureihen und sich in den grösseren Werken über analytische Chemie zurecht zu finden.

Soweit meine Erfahrungen reichen, hat die Beschäftigung mit der analytischen Chemie für die Schüler einen ganz besonderen Reiz, nachdem die ersten freilich nicht zu unterschätzenden Schwierigkeiten überwunden sind. Der Gang, welchen ich meine Schüler bei den Arbeiten einhalten lasse, ist kurz folgender: die in das Laboratorium neu Eintretenden stellen zuerst die Reaktionen an, wie sie in den Uebungsbeispielen angegeben sind, wobei ich mir die Niederschläge u. s. w. vorzeigen und den chemischen Process erläutern lasse. Misslungene Reaktionen werden corrigirt und wird auf besonders zu beachtende Umstände aufmerksam gemacht. Sind die Schüler mit einer Anzahl der im Leitfaden behandelten Stoffe vertraut, und haben sie die chemischen Processe durch eine Formelgleichung ausgedrückt, welche neben die betreffende Reaktion in dem durchschossenen Exemplar geschrieben wird, so erhalten sie eine Anzahl (gegen 20) einfacher Salze, in denen sie mit Hülfe der Anleitung Basen und Säuren zu bestimmen haben. Bestätigende Reaktionen werden entweder aus dem Gedächtniss oder mit Hülfe der Uebungsbeispiele angestellt. Ist dieses Pensum des ersten Semesters absolvirt, so werden in den folgenden Semestern die früher etwa überschlagenen Uebungsbeispiele nachgeholt, und dann eine Reihe von Salzgemischen analysirt — mit Gemengen von Salzen aus 2 Basen und 1 Säure anfangend und zu solchen mit 5 bis 6 Bestandtheilen aufsteigend. Daneben werden dann leichter darstellbare Präparate angefertigt, und die Analyse der Salzgemische dient vom 2. Semester an wesentlich dazu, um den Schülern die bei der Darstellung der Präparate durch Filtriren, Abdampfen u. s. w. unvermeidlichen Zwischenpausen in nützlicher Weise auszufüllen.

Der Leitfaden zerfällt in zwei Theile. Der erste enthält Beispiele zur Uebung in der chemischen Analyse: es ist das Verhalten der wichtigeren Elemente zu Reagentien an einer bestimmten Verbindung auseinandergesetzt, wobei die charakteristischsten Reaktionen mit * bezeichnet sind. Der zweite Theil enthält eine Anleitung zur Untersuchung eines gegebenen Stoffes und zerfällt wieder in 2 Abschnitte. Im ersten Abschnitt sind nur einfache Verbindungen, *welche höchstens* eine Säure und eine Base enthalten, in Betracht

gezogen; der zweite giebt eine Anleitung zur Ermittelung der Bestandtheile eines Gemenges mehrerer einfacher Verbindungen. Es ist hierbei auf alle im ersten Theil vorkommenden Stoffe Rücksicht genommen, mit der Einschränkung jedoch, dass in derselben Mischung nie Antimon, Zinn und Arsen oder auch nur zwei von diesen, ebenso Nickel und Kobalt zusammen vorkommen, auch sind die Silikate und ein Gemenge mehrerer in Wasser und Säuren unlöslicher Verbindungen, sowie in den Salzgemengen Chromverbindungen ausgeschlossen. Die besonderen Schwierigkeiten, welche die Erkennung und Scheidung der genannten Stoffe bieten, wird, in Hinblick auf den Zweck des Schriftchens und in Erwägung der unsern Schülern zu Gebote stehenden geringen Anzahl von Reagentien und sonstigen Hüfsmitteln, diese Einschränkung hinreichend rechtfertigen.

Es dürfte wohl nicht überflüssig sein, diejenigen Utensilien und Reagentien, welche zur Anstellung der chemischen Analyse erforderlich sind, hier namentlich aufzuführen, wobei ich mich selbstverständlich auf das Nothwendigste beschränke. Der erforderliche Apparat enthält:

1) Ein Statif mit 12 Probirgläsern, 2) eine Spritzflasche, 3) zwei kleine Trichter, 4) 1 oder 2 Abdampfschälchen von Porcellan 5) ein Löthrohr, 6) ein Platinblech und Draht, 7) eine Zange, 8) eine Scheere, 9) eine Spirituslampe oder ein Bunsen'scher Brenner (zur Herstellung einer leuchtenden Flamme für Löthrohrversuche werden die Zuglöcher des Bunsen'schen Brenners durch eine auf dem Brennerrohr verschiebbare Papierhülse verschlossen), 10) kleine unten zugeschmolzene Glasröhrchen, 60 bis 80 Mm. lang, 11) ein Stück Holzkohle, 12) ein eiserner Dreifuss, 13) Filtrirpapier.

Reagentien: a) Flüssigkeiten und Lösungen:

1) Schwefelwasserstoffwasser (frisch bereitet), 2) Schwefelammonium (gelbes), 3) Kali- oder Natronlauge (V. G. = 1·12), 4) Ammoniak, 5) Salzsäure (reine, V. G. = 1·12) 6) Salpetersäure (reine, V. G. = 1·20), 7) concentrirte Schwefelsäure (V. G. = 1·84), 8) verdünnte Schwefelsäure (5 Säure: 100 Wasser), 9) kohlensaures Ammon (20 : 100, mit etwas Ammoniak), 10) kohlensaures Natron (20 : 100), 11) phosphorsaures Natron (10 : 100), 12) schwefelsaure Magnesia (10 : 100 mit 5 Salmiak), 13) Chlorbarium (5 : 100), 14) Kaliumeisencyanür (5 : 100), 15) Kaliumeisencyanid (5 : 100), 16) salpetersaures Silberoxyd (5 : 100), 17) chromsaures Kali (10 : 100), 18) Jodkalium (5 : 100), 19) essigsaures Bleioxyd (5 : 100), 20) Salmiak (30 : 100), 21) Rhodankalium (5 : 100), 22) Gipslösung, 23) oxal-

saures Ammon (8:100), 24) Weinsäure (25:100), 25) Oxalsäure (gesättigte Lösung 15:100), 26) molybdänsaures Ammon (6:100 und 1 Salpetersäure), 27) Kupfervitriol (5:100), 28) Quecksilberchlorid (5:100), 29) Galläpfeltinktur, 30) rauchende Salpetersäure, 31) Weingeist, 32) Indigolösung.

b) Feste Reagentien und Stoffe zu den Uebungsbeispielen:

1) Entwässerte Soda, 2) Salpeter (pulverisirt), 3) Borax (pulverisirt), 4) Eisenvitriol, 5) Kupfervitriol, 6) schwefelsaures Manganoxydul, 7) salpetersaures Bleioxyd, 8) Chlorbarium, 9) Jodkalium, 10) phosphorsaures Natron, 11) schwefelsaure Magnesia, 12) Salmiak, 13) chromsaures Kali (saures), 14) Marmor, 15) schwefelsaure Kali-Thonerde, 16) Zinkblechschnitzel, 17) Kupferdrehspäne, 18) Eisendraht oder Nägel, 19) Mennige, 20) Braunsteinpulver, 21) Wismut, 22) Antimon, 23) Zinndrehspäne, 24) arsenige Säure und metallisches Arsen, 25) kohlensaurer Strontian, 26) schwefelsaures Cadmiumoxyd, 27) schwefelsaures Nickeloxydul, 28) schwefelsaures Kobaltoxydul, 29) Schwefelkies, 30) Schwerspath (pulverisirt), 31) Stärkemehl, 32) Lackmuspapier (rothes und blaues).

Die Reagentien und einige Utensilien können zugleich von mehreren Schülern benutzt werden.

Der Verfasser hegt die Hoffnung, dass die Anleitung dazu beitragen möge, die Beschäftigung mit der chemischen Analyse in unseren Schullaboratorien mehr und mehr einzubürgern.

Berlin, im August 1866.

Die Verbesserungen, welche die vorliegende **vierte** Auflage erfahren, beziehen sich namentlich auf genauere Angaben über die bei der Analyse anzuwendenden Mengenverhältnisse der Reagentien, auch sind die mir von Fachgenossen freundlichst ausgesprochenen Wünsche und Bemerkungen berücksichtigt.

Berlin, im April 1875.

Erster Theil.

Uebungsbeispiele zur chemischen Analyse.

I. Kupfervitriol.

Man löse ein bohnengrosses Stück des Salzes in einem Probirglas voll Wasser unter Erwärmen und nehme für jede Reaktion etwa $^1/_{10}$ dieser Lösung. Für die unter 3 bis 9 angeführten Reaktionen verdünne man jeden Theil vor dem Zusetzen der Reagentien mit der 5—6fachen Menge Wasser. Aus der blauen Lösung, welche sauer reagirt d. h. blaues Lackmuspapier röthet, fällt:

1. Eisen oder Zink metallisches Kupfer.

*2. Schwefelwasserstoffwasser (das 6—8fache Volumen der Kupferlösung) braunschwarzes Schwefelkupfer. Man erwärme, lasse sich den Niederschlag zu Boden setzen, giesse die überstehende Flüssigkeit so viel als möglich behutsam ab und theile die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit in 2 Theile. Zu dem einen füge man einige Tropfen Salpetersäure, zu dem anderen einige Tropfen Salzsäure und koche. In der Salpetersäure löst sich derselbe unter Hinterlassung von flockigem, schmutzig grau gefärbtem Schwefel, der in der Flüssigkeit schwimmt. In Salzsäure bleibt der Niederschlag unverändert.

3. Schwefelammonium (4—5 Tropfen) bewirkt denselben Niederschlag; das Schwefelkupfer lösst sich auf Zusatz von mehr (10 Tropfen) Schwefelammonium selbst beim Erwärmen nicht.

4. Kali oder Natron (10—20 Tropfen) blaues Oxydhydrat, welches beim Kochen zu schwarzem Oxyd wird.

*5. Ammoniak (2—3 Tropfen) blaugrünes, basisches Salz, welches sich in mehr zugesetztem Ammoniak mit blauer Farbe löst. Man bringe 1 Tropfen der ursprünglichen Kupferlösung in ein Probirglas voll Wasser und setze Ammoniak zu, es entsteht eine deutliche blaue Färbung.

6. Kohlensaures Ammon blaugrünes, basisch-kohlensaures Kupferoxyd, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst.

7. Kohlensaures Natron blaugrünes, basisches Kupfer-Salz.

*8. Kaliumeisencyanür (einige Tropfen) rothbraunes Kupfereisencyanür. Man verdünne 1 Tropfen der Kupfervitriollösung mit einem Probirglas voll Wasser und füge wenige Tropfen Blutlaugensalzlösung hinzu; die Flüssigkeit färbt sich beim Umschütteln deutlich braun.

*9. Chlorbarium (einige Tropfen) weissen, schwefelsauren Baryt, welcher in Säuren (Salz- oder Salpetersäure) unlöslich ist.

Ein Körnchen des blauen Salzes erhitze man in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen. Es wird hellgrau, und Wasser entweicht, welches sich an der Wand des Röhrchens zu Tropfen verdichtet.

Man tauche das glühende Ende eines zum Oehr umgebogenen Platindrahtes in pulverisirten Borax und erhitze das am Draht haftende Salz in einer Flamme. Der Borax bläht sich auf und schmilzt dann zu einer klaren Perle (Boraxperle). Mit der Perle schmilzt man ein äusserst kleines Stückchen Kupfervitriol vor dem Löthrohr zusammen, nach dem Erkalten ist die Perle grün gefärbt.

Ein Körnchen Kupfervitriol mische man mit dem 4—8fachen entwässerter Soda und schmelze das Gemenge auf einem Stück Holzkohle vor dem Löthrohr gut durch. Die Schmelze ist von Kupferflittern braun gefärbt und enthält Schwefelnatrium (Hepar). Legt man dieselbe auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet sie mit einem Tropfen Wasser, so entsteht nach kurzer Zeit ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Man erhitze ein kleines Stück Kupfer vor dem Löthrohr auf Kohle. Dasselbe schmilzt und verbrennt zu schwarzem Oxyd.

Einige Kupferdrehspäne erwärme man mit Salzsäure. Dieselben bleiben unverändert. Wenige andere Drehspäne erwärme man mit Salpetersäure. Das Metall löst sich unter lebhafter Entwicklung eines rothbraunen Gases, die Lösung ist blau.

II. Zink.

Man übergiesse einige Stückchen Zinkblech mit Salzsäure und erwärme mässig, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Das Metall löst sich unter Wasserstoffentwicklung. Zur Herstellung einer Lösung, welche keine freie Säure enthält, ist es nöthig, dass nach dem Aufhören der Gasentwicklung noch ungelöstes Zink vorhanden sei. Aus der mit der 6fachen Menge Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff (das 6—8fache der Zinklösung) weisses Schwefelzink. Auf Zusatz von Salzsäure löst sich der Niederschlag. Man setze zu einem andern Theil der Zinklösung einige Tropfen Salzsäure und dann Schwefelwasserstoff, der Niederschlag entsteht nicht.

*2. Schwefelammonium (4—6 Tropfen zu der stark verdünnten Lösung) weisses Schwefelzink. Zu einem Theil des Niederschlags füge man Salzsäure, der Niederschlag löst sich. Eine schwache Trübung, welche nicht verschwindet, rührt von ausgeschiedenem Schwefel her. Zu einem andern Theil des Niederschlags setze man Kali oder Natron, der Niederschlag löst sich nicht.

*3. Kali oder Natron (einige Tropfen) weisses Zinkoxydhydrat, welches sich auf Zusatz von mehr Alkali wieder auflöst. Aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelzink (vergl. XIII, 3).

4. Ammoniak (erst wenige Tropfen, dann mehr) verhält sich ebenso. Setzt man vorher Salmiak oder ein anderes Ammonsalz zu der Lösung, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag. Derselbe bleibt deshalb auch aus, wenn die Flüssigkeit viel freie Säure enthält.

5. Kohlensaures Natron weisses, basisch kohlensaures Zinkoxyd, die Kohlensäure entweicht theilweise, namentlich aus concentrirter, vorher etwas erwärmter Lösung.

6. Salpetersaures Silberoxyd weisses Chlorsilber, welches sich beim Schütteln zusammenballt, in Ammoniak leicht, in Salpetersäure nicht löslich ist.

Man glühe ein kleines Stück Zink auf der Kohle vor dem Löthrohr. Das Zink verbrennt unter Bildung eines weissen Rauches, der sich zum Theil auf der Kohle absetzt (Beschlag). Dieser Beschlag ist in der Hitze gelb, nach dem Erkalten aber weiss.

*Glüht man Zinksalze mit Soda auf Kohle, so geben sie denselben Beschlag, aber kein Metallkorn.

III. Schwefelsaures Manganoxydul.

Man löse eine Messerspitze voll des Salzes in einem Probirglas voll Wasser unter Erwärmen. Die Lösung reagirt sauer. Aus der mit noch mehr Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium (einige Tropfen) fleischfarbenes Schwefelmangan, welches nach kurzer Zeit an der Luft dunkelbraun wird.

*3. Kali oder Natron weisses Manganoxydulhydrat, welches bei Luftzutritt braun wird.

4. Ammoniak bewirkt denselben Niederschlag.

5. Kohlensaures Natron weisses kohlensaures Manganoxydul.

6. Chlorbarium (4—6 Tropfen) fällt weissen schwefelsauren Baryt, welcher in Salzsäure (einige Tropfen) unlöslich ist. (vergl. I. 9.)

Wird eine Probe des Salzes mit Soda zusammengeschmolzen, so schwärzt die Schmelze feuchtes Silber.

*Eine äusserst kleine Menge des Salzes glühe man mit Soda und Salpeter auf Platinblech. Es entsteht eine grüne Schmelze indem sich mangansaures Kali bildet. Hat man zu viel von der Manganverbindung angewandt, so erscheint die Schmelze schwarz.

Eine Boraxperle wird durch eine Spur des Salzes violett gefärbt.

IV. Eisen.

Man erwärme einige kleine eiserne Nägel oder Stückchen Draht mit Salzsäure so lange, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat, giesse die Lösung von dem noch ungelösten Eisen und theile dieselbe in 2 Theile. Die Lösung enthält Eisenchlorür. Der eine Theil der Lösung wird mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt. Es fällt aus dieser

Eisenchlorürlösung:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium (3—5 Tropfen) schwarzes Schwefeleisen. Man füge zu einem Theil des Niederschlags einige Tropfen Salzsäure, derselbe löst sich; eine schwache, nicht verschwindende Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel her.

3. Kali oder Natron grünliches Oxydulhydrat, welches im obern Theil des Probirglases, woselbst die Luft zutreten kann, schmutzig grün und schliesslich zu braunem Oxydhydrat wird.

4. Kohlensaures Natron fällt weisses kohlensaures Eisenoxydul, welches an der Luft braun wird.

*5. Kaliumeisencyanür (einige Tropfen) einen hellblauen Niederschlag, welcher bei Zutritt der Luft dunkel wird.

6. Kaliumeisencyanid einen dunkelblauen Niederschlag.

Das Eisen verbrennt vor dem Löthrohr zu schwarzem Oxydoxydul. Dieses oder auch ein kleines Stückchen Eisenvitriol färbt die Boraxperle in der Reduktionsflamme grünlich, in der Oxydationsflamme gelb bis braun, beim Erkalten blasser werdend.

Zu dem andern Theil der Chlorürlösung setze man 8—10 Tropfen Salpetersäure und 2—3 Tropfen Salzsäure und koche. Unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe bildet sich braune Chloridlösung. Man kocht so lange unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Wasser verdünnt auf Zusatz von Kali einen rothbraunen Niederschlag gibt. Man hüte sich aber, mehr Salpetersäure zuzusetzen als unbedingt nöthig ist; einen Ueberschuss derselben kann man zweckmässig durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak abstumpfen, es darf aber durch das Ammoniak kein beim Umschütteln bleibender Niederschlag entstehen. Es fällt aus der

Eisenchloridlösung:

*7. Schwefelwasserstoff hellgelben oder weissen Schwefel unter Reduction der Chlorid- (Oxyd-) lösung zu Chlorür- (Oxydul-) lösung.

*8. Schwefelammonium (4—6 Tropfen) reducirt das Oxyd zu Oxydul und fällt dann schwarzes Schwefeleisen. Ist die Lösung äusserst stark verdünnt, so wird dieselbe durch Schwefelammonium nur dunkelgrün gefärbt. (Enthält die Lösung viel freie Säure, so verschwindet der Niederschlag beim Umsehütteln, dann ist mehr Schwefelammonium zuzusetzen.)

*9. Kali oder Natron gelbbraunes Oxydhydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

10. Kohlensaures Natron oder Ammon gelbbraunes Oxydhydrat, Kohlensäure entweicht.

*11. Kaliumeisencyanür Berlinerblau. Die sehr verdünnte Eisenlösung wird durch das Reagens noch deutlich blau gefärbt.

12. Kaliumeisencyanid färbt die Flüssigkeit nur dunkler ohne einen Niederschlag zu bewirken.

13. Rhodankalium färbt die Lösung blutroth (äusserst empfindlich). Es ist nöthig, dass die Lösung freie Säure enthält.

14. Gerbsäure oder Galläpfeltinktur fällt schwarzes, gerbsaures Eisenoxyd (Dinte).

V. Salpetersaures Bleioxyd.

Man löse eine Messerspitze voll des Salzes in einem Probirglas voll Wasser unter Erwärmen. Aus der verdünnten Lösung fällt:

*1. Schwefelwasserstoff (6—8fache Menge) schwarzes Schwefelblei. Setzt man zu der Lösung einige Tropfen Salzsäure und löst den dadurch vielleicht entstehenden Niederschlag durch Erwärmen wieder auf, so fällt Schwefelwasserstoff anfangs rothes Chlorblei-Schwefelblei, welches auf weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoff zu schwarzem Schwefelblei wird. Man erwärme die Flüssigkeit mit dem Niederschlag, lasse sich denselben zu Boden senken und giesse die überstehende Flüssigkeit ab. Zu einem Theil des Niederschlags setze man einige Tropfen Salpetersäure, zu einem andern Salzsäure und koche. In Salpetersäure löst sich der Niederschlag unter Ausscheidung von Schwefel, in Salzsäure bleibt er unverändert.

2. Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag.

3. Kali oder Natron weisses Oxydhydrat, welches sich beim Erwärmen mit mehr Alkali löst.

4. Kohlensaures Natron weisses, basisch kohlensaures Bleioxyd.

*5. Schwefelsäure (verdünnte) weisses schwefelsaures Bleioxyd, welches sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure nicht löst. Enthält die Lösung Ammonsalze oder sehr viel freie Säure, so scheidet sich das schwefelsaure Bleioxyd nur auf Zusatz von Alkohol aus.

*6. Salzsäure oder Chlormetalle weisses Chlorblei, welches auf Zusatz von Ammoniak unverändert bleibt (vergl. IX, 5 und XXI, 4). Erhitzt man das Chlorblei mit vielem Wasser, so löst sich dasselbe, scheidet sich aber beim Erkalten in glänzenden Nadeln wieder aus.

7. Jodkalium (6—10 Tropfen) fällt gelbes Jodblei. Man füge noch etwas Wasser zu, erhitze bis zum Sieden und filtrire von dem ungelösten Jodblei ab. Aus dem Filtrat scheiden sich bei langsamem Erkalten goldglänzende Schuppen von Jodblei aus.

8. Chromsaures Kali (einige Tropfen) gelbes, chromsaures Bleioxyd, dasselbe ist in Kali löslich, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

9. Füllt man ein Probirglas mit der verdünnten Lösung und

hängt ein Stückchen Zink in dieselbe, so scheidet sich das Blei in Form glänzender Blätter aus (Bleibaum).

10. Kupferdrehspäne und einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure entwickeln beim Erwärmen mit der Bleilösung rothe Dämpfe welche man an der Farbe und durch den Geruch als Untersalpetersäure erkennt. (Der Niederschlag, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht, ist nicht hinderlich.)

***11.** Man setze zu 6—8 Tropfen der Bleilösung etwas Salzsäure, einige Tropfen Indigolösung und Wasser. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit entfärbt.

*Wird das Salz mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht, so entsteht ein gelber Beschlag und dehnbare Metallkörner.

Blei löst sich in warmer Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es kaum angegriffen. Vor dem Löthrohr schmilzt es sehr leicht und bildet einen gelben Beschlag von Oxyd.

VI. Mennige.

Man erwärme eine kleine Menge des rothen Pulvers mit Wasser. Dasselbe bleibt unverändert, es löst sich nicht.

*Erwärmt man eine Federmesserspitze voll Mennige mit Salzsäure (10—12 Tropfen), so wird sie unter Entwicklung von Chlor zu weissem Chlorblei, welches sich in vielem warmen Wasser löst.

Uebergiesst man eine Federmesserspitze voll Mennige mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser), so wird dieselbe besonders beim Erwärmen in braunes Bleisuperoxyd verwandelt, welches sich rasch zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit enthält salpetersaures Bleioxyd und zeigt alle Reaktionen auf Blei (vergl. V).

Erhitzt man etwas Mennige in einer Glasröhre, so wird dieselbe zu gelbem Bleioxyd unter Verlust von Sauerstoff.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle geglüht, wird die Mennige zu Bleikügelchen reducirt.

VII. Wismut.

Eine Messerspitze voll des pulverisirten Metalles wird mit wenig concentrirter Salpetersäure erhitzt und mit Zusetzen von Salpetersäure in kleinen Portionen und Erhitzen so lange fortge-

fahren, bis sich fast alles Metall gelöst hat. Aus dieser Lösung, welche durch Wasser nicht verdünnt werden darf, fällt:

*1. Wasser (das 8—10fache Vol. der Lösung) weisses, basisch salpetersaures Wismutoxyd. Auf vorherigen Zusatz einiger Tropfen concentrirter Kochsalz- oder Salmiaklösung fällt Wasser basisches Chlorwismut, welches in Weinsäure unlöslich ist (vergl. XI, 1). Enthält die Lösung zu viel freie Säure, so entsteht der Niederschlag selbst auf Zusatz einer sehr grossen Menge Wasser nicht, deshalb ist jeder Ueberschuss von Säure bei der Auflösung zu vermeiden.

*2. Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Schwefelwismut.

3. Schwefelammonium dasselbe, im Ueberschuss unlöslich.

4. Kohlensaures Natron weisses, basisch kohlensaures Wismutoxyd.

5. Chromsaures Kali gelbes, chromsaures Wismutoxyd, welches sich in verdünnter Salpetersäure, aber nicht in Kali oder Natron auflöst.

Vor dem Löthrohr schmilzt Wismut und gibt einen dunkelgelben Beschlag und ein sprödes Metallkorn.

VIII. Chlorbarium.

Eine Messerspitze voll des Salzes wird in einem Probirglas voll Wasser unter Erwärmen gelöst. Aus der Lösung fällt:

*1. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak nichts.

*2. Kohlensaures Ammon oder kohlensaures Natron weissen, kohlensauren Baryt.

*3. Schwefelsäure (verd.) oder schwefelsaure Salze aus der stark verdünnten Lösung schwefelsauren Baryt, welcher sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure löst.

*4. Gipslösung (das 5—6fache Volumen der Chlorbariumlösung) gibt sofort eine Trübung von schwefelsaurem Baryt.

5. Phosphorsaures Natron phosphorsauren Baryt, in Salzsäure löslich.

6. Oxalsaures Ammon weissen oxalsauren Baryt.

*7. Neutrales chromsaures Kali oder mit Ammoniak übersättigtes saures chromsaures Kali gelben chromsauren Baryt, der Niederschlag löst sich auf Zusatz einiger Tropfen Salpeter- oder *Salzsäure.*

*8. Salpetersaures Silberoxyd weisses, käsiges Chlorsilber. Dasselbe ballt sich beim Schütteln zusammen, ist in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak löst es sich leicht.

Erhitzt man Chlorbarium im Glasröhrchen, so verliert es Wasser.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es und reagirt dann alkalisch: die Schmelze wird auf rothes Lackmuspapier gelegt und mit 1 Tropfen Wasser befeuchtet.

Bringt man an einem Platindraht etwas Chlorbarium in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners oder einer Spirituslampe, so wird diese gelbgrün gefärbt.

IX. Quecksilber.

Man übergiesse einige Tropfen Quecksilber mit Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und erwärme mässig; das Quecksilber löst sich unter Entwicklung rother Dämpfe. Es ist nöthig, dass ungelöstes Quecksilber zurückbleibt, damit die Lösung nur Quecksilberoxydul enthält.

Es fällt aus der verdünnten

Quecksilberoxydullösung:

*1. Kupfer metallisches Quecksilber. Man taucht ein Stückchen Kupferblech oder ein Kupferdrehspänchen in die verdünnte Lösung (1 Tropfen Lösung mit 10 Tropfen Wasser), aber sorge dafür, dass das Kupfer nur zur Hälfte in die Flüssigkeit taucht. Dasselbe wird weiss, es amalgamirt sich so weit es eintaucht. Beim Erhitzen des Kupfers in einer Flamme verflüchtigt sich das Quecksilber und die rothe Farbe des Kupfers wird wieder hergestellt.

*2. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium schwarzes Quecksilbersulfür, der Niederschlag ist in verdünnter, warmer Salpetersäure sowie in Schwefelammonium unlöslich.

3. Kali oder Natron schwarzes Oxydul.

4. Ammoniak fällt eine schwarze Amidverbindung.

*5. Salzsäure oder Chlormetalle weisses Chlorür (Calomel), welches durch Ammoniak geschwärzt wird (vergl. XXI, 4 u. V, 6).

6. Jodkalium (einige Tropfen) grüngelbes Jodür.

7. Chromsaures Kali rothgelbes chromsaures Oxydul.

Das oben ungelöst gebliebene Quecksilber wird durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure gelöst und mit Hinzufügen kleiner Mengen Salpetersäure und Kochen so lange fortgefahren, bis ein Tropfen der Lösung mit Wasser verdünnt, auf Zusatz eines Tropfens

Salzsäure sich nicht mehr trübt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt aus dieser

Quecksilberoxydlösung:

*8. Kupfer metallisches Quecksilber, wie bei der Oxydullösung.

*9. Schwefelwasserstoff (und Schwefelammon) in geringer Menge zuerst (weiss, gelb, braunes) basisches Schwefelquecksilber, bei fernerem Zusatz von Schwefelwasserstoff schwarzes Sulfid, welches in verdünnter, warmer Salpetersäure unlöslich ist.

*10. Kali oder Natron fällt gelbes Quecksilberoxyd.

11. Ammoniak einige Tropfen eine weisse Amidverbindung. Bei Gegenwart einer grossen Menge von Ammonsalzen entsteht der Niederschlag entweder nicht, oder er löst sich in überschüssigem Ammoniak auf.

12. Kohlensaures Natron braungelbes, basisch kohlensaures Quecksilberoxyd.

13. Salzsäure bewirkt keine Veränderung.

14. Jodkalium (tropfenweise zuzusetzen) scharlachrothes Jodid, im Ueberschuss von Jodkalium löslich.

15. Chromsaures Kali gelbrothes chromsaures Oxyd.

*Werden Quecksilberverbindungen mit entwässerter Soda und Kohle im Glasröhrchen erhitzt, so setzt sich an der Wand desselben ein glänzender Spiegel von Quecksilbertröpfchen ab, welche ihre metallische Beschaffenheit beim Reiben mit einem Hölzchen deutlicher erkennen lassen.

X. Zinn.

Man erhitze Zinndrehspäne längere Zeit mit concentrirter Salzsäure bis die Entwicklung von Wasserstoff aufgehört hat und der grösste Theil des Metalls gelöst ist. Die Lösung enthält:

Zinnchlorür.

Aus derselben fällt:

*1. Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Zinnsulfür. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, dann einige Minuten lang stehen gelassen bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird so viel als möglich abgegossen und der Niederschlag mit 10 bis 12 Tropfen gelbem Schwefelammonium mässig erwärmt (nicht gekocht). Das Schwefelzinn löst sich, indem das Zinnsulfür zu Zinnsulfid wird, welches sich auf Zusatz von Salzsäure zu der mit

vielem Wasser verdünnten Flüssigkeit als gelber Niederschlag ausscheidet.

*2. Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag.

3. Kali weisses Oxydulhydrat, im Ueberschuss von Kali löslich.

4. Kohlensaures Natron Oxydulhydrat, Kohlensäure entweicht.

5. Quecksilberchlorid oder salpetersaures Quecksilberoxyd (2 bis 3 Tropfen) entweder weisses Quecksilberchlorür oder graues metallisches Quecksilber.

Den Rest des Zinns koche man mit Salpetersäure. Das Metall wird ohne sich zu lösen in weisses Oxyd verwandelt.

Eine kleine Menge Zinndrehspäne löse man durch Erhitzen mit möglichst wenig Königswasser (1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure). Die Lösung enthält:

Zinnchlorid.

Aus derselben fällt nachdem sie mit Wasser verdünnt ist:

*6. Schwefelwasserstoff gelbes Zinnsulfid, löslich in Schwefelammonium (vergl. X. 1). Man setze zu einem Theil der Zinnchloridlösung etwa das 3fache Vol. einer gesättigten Lösung von Oxalsäure und dann Schwefelwasserstoff. Es entsteht kein Niederschlag. Bei weniger Oxalsäure färbt sich die Lösung gelb und der Niederschlag entsteht nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen.

*7 Schwefelammonium (einige Tropfen) bewirkt denselben Niederschlag.

8. Kali oder Natron weisses Oxydhydrat, löslich im Ueberschuss.

Vor dem Löthrohr ist Zinn leicht schmelzbar und verbrennt zu weissem Oxyd.

XI. Antimon.

Man erwärme eine kleine Menge Antimonpulver mit Salzsäure, dasselbe bleibt unverändert. Eine andere kleine Menge koche man mit Salpetersäure. Das Metall wird ohne sich zu lösen in weisses Oxyd verwandelt.

Man erwärme eine Federmesserspitze voll Antimonpulver mit einigen Tropfen Königswasser (1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure) und füge nach und nach so viel der Säure zu, bis fast alles Metall gelöst ist. Aus der so erhaltenen Antimonchloridlösung, welche durch Wasser nicht verdünnt werden darf, fällt:

*1. Wasser (das 8—10 fache Vol.) weisses, basisches Antimon-

chlorid. Setzt man vorher Weinsäure zu, so entsteht durch Wasser kein Niederschlag (vergl. VII, 1).

*2. Schwefelwasserstoff fällt orangegelbes Schwefelantimon, welches sich in Schwefelammonium löst. Oxalsäure verhindert die Fällung durch Schwefelwasserstoff nicht.

3. Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag.

4. Kali weisses Antimonoxydhydrat, in mehr Kali löslich.

5. Ammoniak Antimonoxydhydrat, im Ueberschuss nicht löslich; vorher zugesetzte Weinsäure verhindert die Fällung.

Im Glasröhrchen schmilzt das Antimon, ohne sich zu verflüchtigen.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es und überzieht die Kohle mit einem weissen Beschlag, indem es einen starken weissen Rauch von Oxyd bildet. Wirft man das glühende Antimon auf den Tisch oder Fussboden, so zerstäubt es in glühende Kügelchen.

XII. Arsenige Säure.

Man erwärme eine Federmesserspitze voll arseniger Säure in einem Probirglas voll Wasser längere Zeit (10 Minuten). Die dadurch entstehende Lösung röthet blaues Lackmuspapier kaum und wird durch:

*1. Schwefelwasserstoff (das 8—10 fache Vol.) gelb gefärbt, auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure fällt gelbes Schwefelarsen, welches sich in kohlensaurem Ammon und in Schwefelammonium leicht löst. Aus dieser mit Wasser verdünnten Lösung fällt beim Ueberstättigen mit Salzsäure wieder gelbes Schwefelarsen. Oxalsäure verhindert die Fällung durch Schwefelwasserstoff nicht.

*2. Schwefelammonium (2—4 Tropfen) verändert die Lösung nicht, erst auf Zusatz von Salzsäure fällt gelbes Schwefelarsen.

3. Salpetersaures Silberoxyd (2—3 Tropfen) fällt nichts, auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak fällt gelbes arsenigsaures Silberoxyd, welches sich in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löst.

4. Schwefelsaures Kupferoxyd (2—3 Tropfen) fällt nichts, auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak fällt grünes arsenigsaures Kupferoxyd (Scheele'sches Grün), welches sich in mehr Ammoniak mit blauer Farbe löst.

*Die arsenige Säure gibt mit Kohlenpulver im Glasröhrchen erhitzt einen Arsenspiegel und auf der Kohle vor dem Löthrohr Knoblauchgeruch unter Bildung eines weissen Rauches.

Das metallische Arsen ist im Glasröhrchen flüchtig, ohne zu schmelzen, einen Metallspiegel gebend.

*Erhitzt man eine sehr kleine Menge Arsen vor dem Löthrohr auf der Kohle, so verbrennt dasselbe zu weisser, arseniger Säure unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches.

Das metallische Arsen löst sich beim Kochen mit Königswasser.

XIII. Schwefelsaure Kali-Thonerde (Alaun).

Eine starke Messerspitze voll wird in einem Probirglase voll Wasser unter Erwärmen gelöst. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Aus derselben fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium (3—4 Tropfen) weisses, kleisterartiges Thonerdehydrat, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff.

*3. Kali oder Natron (wenige Tropfen) dasselbe. Man setze mehr Kali zu. Der Niederschlag löst sich wieder auf. Diese Lösung theile man in 2 Theile und setze zu dem einen Salmiak, zu dem andern Schwefelwasserstoff. Durch Salmiak wird wieder Thonerdehydrat, durch Schwefelwasserstoff nichts gefällt. (vrgl. II. 3.)

*4. Ammoniak Thonerdehydrat, in überschüssigem Ammoniak unlöslich, setzt man vorher Weinsäure zu der Lösung, so fällen Ammoniak sowie Kali oder Natron nichts.

5. Kohlensaures Natron fällt Thonerdehydrat, Kohlensäure entweicht.

6. Phosphorsaures Natron weisse, phosphorsaure Thonerde, welche sich in Kali, bei Gegenwart von Weinsäure auch in Ammoniak auflöst.

7. Chlorbarium schwefelsaure Baryterde. (vergl. I. 9.)

Der Alaun gibt beim Erhitzen im Glasröhrchen Wasser.

Die mit etwas Alaun und Soda vor dem Löthrohr auf der Kohle erhaltene Schmelze schwärzt feuchtes Silber.

*Bringt man eine kleine Probe des Salzes am Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme, so wird diese violett gefärbt (Kaliflamme).

XIV. Kohlensaurer Kalk (Marmor).

Derselbe ist in Wasser unlöslich, er löst sich aber in Salzsäure unter Entwicklung eines farb- und geruchlosen Gases — Kohlensäure. Zur Herstellung einer neutralen Lösung übergiesse man ein bohnengrosses Stück Marmor mit Salzsäure und erwärme

bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man nehme aber nur soviel Säure, dass noch ungelöster Marmor zurück bleibt. Hält man während der Kohlensäure-Entwicklung in den obern Theil des Probirglases ein brennendes Holzspänchen, so erlischt dasselbe.

Aus der bis zum Kochen erhitzten und dann mit Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nichts.

2. Ammoniak nichts.

*3. Kohlensaures Ammon oder Natron weissen, kohlensauren Kalk.

*4. Schwefelsäure (verd.) weisse, schwefelsaure Kalkerde. Verdünnt man die Lösung erst mit sehr vielem Wasser und setzt dann Schwefelsäure zu, so entsteht kein Niederschlag. Dieser erscheint sofort, wenn man zu der Flüssigkeit die Hälfte ihres Volumens Alkohol setzt und schüttelt. (vergl. VIII. 3 und 4.)

*5. Oxalsaures Ammon oxalsaure Kalkerde. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich.

6. Phosphorsaures Natron phosphorsaure Kalkerde.

7. Chromsaures Kali aus der mit Ammoniak übersättigten verdünnten Lösung nichts (vergl, VIII, 7 und XV, 5).

Glüht man ein linsengrosses Stück Marmor auf Kohle vor dem Löthrohr, so entweicht Kohlensäure, der Rückstand reagirt alkalisch, d. h. er bläut feuchtes rothes Lackmuspapier.

XV. Kohlensaurer Strontian (Strontianit).

Derselbe ist nicht in Wasser, aber in Salzsäure unter Kohlensäure-Entwicklung löslich. (vergl. XIV.)

Aus der Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak nichts.

*2. Schwefelsäure (verd.) weissen, schwefelsauren Strontian. In stark verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einigem Schütteln. (vergl. VIII, 3 und 4.)

*3. Gipswasser trübt die Lösung erst nach einigem Schütteln.

4. Phosphorsaures Natron weissen, phosphorsauren Strontian, der sich in Salzsäure löst.

5. Chromsaures Kali aus der mit Ammoniak übersättigten, verdünnten Lösung nichts (vergl. VIII, 7 und XIV, 7).

Benetzt man mit der Lösung einen Platindraht, so färbt *dieser die Flamme* roth.

XVI. Chlorammonium (Salmiak).

In der Lösung, welche neutral reagirt, entsteht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaures Natron kein Niederschlag.

1. Weinsäure fällt aus der concentrirten Lösung weisses, krystallinisches, saures weinsaures Ammon. Schütteln fördert die Bildung des Niederschlages besonders bei etwas verdünnten Lösungen. Derselbe ist in Salzsäure und in Kali löslich.

2*. Erhitzt man die conc. Lösung mit dem doppelten Vol. Kali, so entwickelt sich Ammoniakgeruch, feuchtes rothes Lackmuspapier wird beim Darüberhalten gebläut.

3* Salpetersaures Silberoxyd fällt (aus der verdünnten Lösung) weisses, käsiges Chlorsilber, welches in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich ist.

XVII. Salpetersaures Kali (Salpeter).

Eine Messerspitze voll wird in ½ Probirglas voll Wasser unter Erwärmen gelöst. Die Lösung reagirt neutral und aus derselben fällt:

1. Weinsäure (conc.) saures weinsaures Kali. Schütteln fördert die Bildung des Niederschlages. Derselbe ist in Säuren (Salzsäure) so wie in Kali oder Natron löslich.

*2. Kupferdrehspäne in die mit concentrirter Schwefelsäure erwärmte Lösung gebracht, entwickeln rothbraune Dämpfe.

*3. Indigolösung wird beim Erwärmen mit der vorher mit Salzsäure versetzten Lösung entfärbt. (vergl. V. 11.)

Erhitzt man ein Stückchen Salpeter vor dem Löthrohr auf Kohle, so entsteht eine heftige Verbrennung der letzteren (Verpuffung). Der Rückstand enthält kohlensaures Kali und reagirt alkalisch d. h. er bläut feuchtes, rothes Lackmuspapier.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen ist der Salpeter schmelzbar unter Entwicklung von Sauerstoff.

*Die Flamme wird durch Salpeter violett gefärbt: Kaliflamme.

XVIII. Mangansuperoxyd (Braunstein).

Das zu einem feinen Pulver zerriebene Mineral ist in Wasser und verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure unlöslich.

Kocht man eine kleine Menge desselben mit Salzsäure, so löst

es sich unter Entwicklung von Chlor zu Manganchlorür. Filtrirt man diese Lösung von dem ungelösten Pulver, so zeigt dieselbe die Reactionen auf Mangan (vergl. III, 1—5).

Vor dem Löthrohr auf der Kohle ist der Braunstein unschmelzbar.

Setzt man eine sehr kleine Menge desselben zu einer Boraxperle, so wird dieselbe violett gefärbt.

*Schmilzt man eine Spur mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech zusammen, so färbt sich die Schmelze grün (vergl. III). Bei Anwendung einer zu grossen Menge Braunstein ist die Schmelze so dunkelgrün gefärbt, dass sie schwarz erscheint.

XIX. Schwefelsaure Magnesia (Bittersalz).

Man löse eine starke Messerspitze voll des Salzes in einem Probirglas voll Wasser unter Erwärmen.

Aus der neutral reagirenden Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts und ebenso Schwefelammonium.

2. Kali (Natron) Magnesiahydrat.

*3. Ammoniak dasselbe. Setzt man vorher Salmiak oder andere Ammonsalze zu der Lösung, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag. Deshalb entsteht derselbe auch nicht, wenn man vorher eine Säure zusetzt.

4. Kohlensaures Natron fällt kohlensaure Magnesia, in Ammonsalzen löslich.

*5. Kohlensaures Ammon fällt nichts.

*6. Phosphorsaures Natron fällt aus der mit Ammoniaksalz (Salmiak) und Ammoniak versetzten Lösung phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst beim Schütteln.

*7. Chlorbarium schwefelsauren Baryt, in Salzsäure unlöslich.

8. Essigsaures Bleioxyd schwefesaures Bleioxyd, in verdünnten Säuren (Salpetersäure) unlöslich.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen entweicht Wasser.

XX. Phosphorsaures Natron.

Eine Messerspitze voll des Salzes wird in einem Probirglas voll Wasser gelöst.

[…]sung reagirt alkalisch und wird nicht gefällt durch […]chwefelalkalien oder kohlensaure Alkalien. Es fällt […]ng:

*1. Salpetersaures Silberoxyd gelbes, dreibasisch phosphorsaures Silberoxyd, leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

2. Essigsaures Bleioxyd weisses phosphorsaures Bleioxyd, in Salpetersäure löslich, in Ammoniak unlöslich.

*3. Setzt man zu einem Tropfen der Lösung 1/4 Probirglas voll Wasser, einige Tropfen Salpetersäure und dann 10—12 Tropfen molybdänsaures Ammon, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen gelb und es entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag.

4. Chlorbarium phosphorsaure Baryterde.

*5. Schwefelsaure Magnesia auf vorherigen Zusatz von Salmiak und Ammoniak phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Ist die Lösung sehr verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einigem Schütteln.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen entweicht Wasser.

*Die Flamme wird durch phosphorsaures Natron gelb gefärbt: Natronflamme.

XXI. Silber.

Eine kleine Silbermünze wird in möglichst wenig Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Die blaue Lösung enthält salpetersaures Kupferoxyd und Silberoxyd. Dieselbe wird mit Wasser stark verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, dadurch fällt weisses, käsiges Chlorsilber. Durch Schütteln ballt sich dasselbe zusammen und sinkt rasch zu Boden, so dass die überstehende blaue Flüssigkeit klar wird. Diese wird vom Chlorsilber abgegossen (sie zeigt die Reaktionen auf Kupfer vergl. I), das Probirglas mit Wasser gefüllt, tüchtig geschüttelt und das Wasser wieder abgegossen. Dann wird das Chlorsilber noch 2 bis 3 mal in derselben Weise mit Wasser übergossen, bis schliesslich alle Kupferlösung aus dem Chlorsilber entfernt ist. Das so ausgewaschene Chlorsilber wird durch Uebergiessen mit Ammoniak gelöst und dann ein Stückchen Zink in die Lösung gesteckt. Nach 24 Stunden ist das Chlorsilber reducirt, das überschüssige Zink wird entfernt und das Silber durch wiederholtes Uebergiessen und Erwärmen mit Wasser, dem man das erste Mal etwas verd. Schwefelsäure zusetzt, ausgewaschen. Schliesslich wird das Silber in möglichst wenig Salpetersäure unter Erwärmen gelöst.

Aus dieser vorher mit Wasser verdünnten Lösung fällt:

1. Kupfer krystallinisches, metallisches Silber; die Lösung färbt sich blau von salpetersaurem Kupferoxyd. (Man verdünnt einige Tropfen der Silberlösung mit etwas Wasser und wirft ein Kupferdrehspänchen hinein.)

*2. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzes Schwefelsilber.

3. Phosphorsaures Natron (einige Tropfen) gelbes phosphorsaures Silberoxyd, leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure, weshalb der Niederschlag nicht entsteht, wenn die Lösung freie Salpetersäure enthält.

*4. Salzsäure oder Chlormetalle weisses, käsiges Chlorsilber, welches sich am Lichte schwärzt und in Ammoniak leicht, in Salpetersäure aber nicht löst. (vergl. V. 6 und IX. 5.)

5. Jodkalium (einige Tropfen) hellgelbes Jodsilber, in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich.

XXII. Saures chromsaures Kali.

Man löse ein bohnengrosses Stück des Salzes in 1/2 Probirglas voll Wasser, theile die Lösung in 2 Theile und verdünne den einen Theil mit noch mehr Wasser. Aus dieser verdünnten Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff graugrünes Chromoxydhydrat unter Abscheidung von Schwefel. Die Lösung enthält neutrales chromsaures Kali. Ebenso wirkt Schwefelammonium. Auf vorherigen Zusatz von Salzsäure zu der ursprünglichen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff Schwefel, und die Flüssigkeit wird, besonders beim Erwärmen, grün.

2. Essigsaures Bleioxyd gelbes chromsaures Bleioxyd, löslich in Kali, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

3. Kali (Natron), Ammoniak oder kohlensaures Natron färben die rothe Lösung gelb, indem sich neutrales chromsaures Kali bildet.

4. Zu dem zweiten Theil der eben erhaltenen Lösung setze man einige Tropfen Salzsäure und dann unter Erwärmen tropfenweise Alkohol, die Flüssigkeit wird (unter Verbreitung eines obstähnlichen Geruches) smaragdgrün, indem die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird und sich Chromchlorid bildet. (Auf Zusatz von schwefeliger Säure zu chromsaurem Kali bildet sich schwefelsaures Chromoxydkali).

Es fällt aus dieser

Chromoxyd (chlorid) lösung:

5. Schwefelwasserstoff nichts.

*6. Schwefelammonium graugrünes Chromoxydhydrat.

*7. Kali (Natron) Chromoxydhydrat, welches sich in mehr Kali mit grüner Farbe löst, beim Kochen aber wieder ausscheidet.

8. Ammoniak bewirkt denselben Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak nach längerem Stehen mit röthlich violetter Farbe löst.

9. Kohlensaures Natron graugrünes, kohlensäurehaltiges Chromoxydhydrat.

Setzt man zu der Boraxperle ein Körnchen chromsaures Kali oder eine andere Chromverbindung, so wird dieselbe smaragdgrün gefärbt.

*Man filtrire den durch kohlensaures Natron erhaltenen Niederschlag ab und schmelze etwas von demselben auf Platinblech mit Salpeter und Soda zusammen. Die Schmelze ist gelb gefärbt.

*Die Lösungen der chromsauren Salze entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor unter Bildung von Chromchlorid.

XXIII. Saures borsaures Natron (Borax).

Man löse ein bohnengrosses Stück Borax in ½ Probirglas voll Wasser.

Die Lösung reagirt alkalisch. Aus derselben fällt:

1. Salzsäure oder Schwefelsäure (conc.) Borsäure. Häufig erscheint der krystallinische Niederschlag erst beim Abkühlen der Lösung.

2. Chlorbarium borsauren Baryt, welcher sich in vielem Wasser löst, besonders beim Erwärmen.

Borax gibt beim Erhitzen im Röhrchen Wasser.

*Bringt man Borax an einem Platindraht in die Flamme, so bläht er sich stark auf und schmilzt dann zu einer klaren Perle, Boraxperle, wobei er die Flamme gelb färbt: Natronflamme.

*Man benetze eine Boraxperle mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure und halte dieselbe an den Saum der Flamme. Es tritt zuerst eine grüne Färbung durch Borsäure, bei weiterem Erhitzen die gelbe Natronflamme auf. (vergl. VIII.)

XXIV. Jodkalium.

Man löse ein bohnengrosses Stück in einem Probirglase voll Wasser. Aus der Lösung fällt:

1. Essigsaures Bleioxyd gelbes Jodblei, welches sich in vielem warmen Wasser löst und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen krystallisirt (vergl. V, 7).

2. Quecksilberchlorid scharlachrothes Quecksilberjodid.

*3. Salpetersaures Silberoxyd gelbes Jodsilber, in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich.

*4. Stärkekleister und ein Tropfen verdünnter rother Salpetersäure färben die stark verdünnte Lösung tiefblau. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. (Statt rother Salpetersäure kann man etwa 5 Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure mit einem Kupferspan erwärmen, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und in einigen Tropfen anwenden.)

Schmilzt man Jodkalium mit einer Spur von saurem chromsauren Kali im Glasröhrchen zusammen, so entwickeln sich violette Joddämpfe. Dasselbe findet statt, wenn man Jodkalium mit Braunstein und Schwefelsäure im Probirglas erhitzt.

Der Flamme ertheilt das Salz eine violette Färbung (Kaliflamme).

XXV. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Ein bohnengrosses Stück des Salzes löse man unter Erwärmen in einem Probirglas voll Wasser. Aus der Lösung fällt:

1. Zink metallisches Cadmium (vergl. V, Bleibaum).

*2. Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelcadmium.

3. Schwefelammonium dasselbe, in überschüssigem Schwefelammonium nicht löslich (vergl. X, 6. und XII, 1.).

*4. Kali (Natron) weisses Cadmiumoxydhydrat, unlöslich in mehr Kali.

*5. Ammoniak dasselbe, löslich im Ueberschuss. Enthält die Lösung eine grosse Menge Ammonsalze, so entsteht durch Ammoniak und durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag. Aus der Lösung in Ammoniak fällt Kali selbst bei Gegenwart von [illegible]onsalz weisses Oxydhydrat. Erwärmen fördert die Bildung [illegible]derschlages.

6. Kohlensaures Ammon weisses, kohlensaures Cadmiumoxyd, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

7. Chlorbarium schwefelsauren Baryt.

*Schmilzt man das Salz mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle zusammen, so entsteht ein regenbogenfarbiger Beschlag von Oxyd ohne Metallkorn.

XXVI. Schwefelsaures Nickeloxydul.

Aus der grünen Lösung des Salzes fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium schwarzes Schwefelnickel, welches in verdünnter Salzsäure und in Essigsäure unlöslich ist.

3. Kali (Natron) hellgrünes Oxydulhydrat.

4. Ammoniak ebenfalls Oxydulhydrat, welches sich in mehr Ammoniak mit hellblauer Farbe löst.

*5. Kohlensaures Natron apfelgrünes, basich kohlensaures Nickeloxydul.

6. Kohlensaures Ammon ebenso, der Niederschlag ist im Ueberschuss von kohlensaurem Ammon mit blaugrüner Farbe löslich.

Beim Erhitzen des Salzes im Glasröhrchen erhält man Wasser

Die mit Soda erhaltene Schmelze schwärzt feuchtes Silber.

Die Boraxperle wird durch ein Körnchen des Salzes röthlich gefärbt.

XXVII. Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Aus der röthlichen Lösung fällt:

1. Schwefelwasserstoff nichts.

*2. Schwefelammonium schwarzes Schwefelkobalt, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

3. Ammoniak blaues, basisches Salz; in mehr Ammoniak löst sich der Niederschlag nach einiger Zeit mit brauner Farbe.

4. Kohlensaures Natron basisch kohlensaures Oxydul.

*5. Kohlensaures Ammon pfirsichblüthfarbiges, basisches Salz, das sich im Ueberschuss mit violettrother Farbe auflöst.

6. Phosphorsaures Natron violettblaues, phosphorsaures Kobaltoxydul.

*Das Salz färbt selbst in sehr kleiner Menge die Boraxperle blau.

XXVIII. Schwefelkies.

Eine kleine Messerspitze voll des fein gepulverten Minerals wird mit Salzsäure erwärmt, es bleibt unverändert. Eine gleiche Menge wird mit Salpetersäure gekocht, es löst sich unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe und Ausscheidung von grauem, zusammengeballtem Schwefel.

Die mit Wasser verdünnte Lösung zeigt die Reaktionen auf Eisenoxyd und Schwefelsäure (vergl. IV 7—14).

Wird ein Wenig von dem Pulver im Glasröhrchen geglüht, so sublimirt Schwefel, der Rückstand löst sich in Salzsäure, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung, welche darüber gehaltenes, mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd benetztes Papier zeigt.

Erhitzt man ein Stückchen Schwefelkies vor dem Löthrohr auf Kohle, so brennt es mit blauer Flamme, wobei sich schweflige Säure durch den Geruch zu erkennen gibt. Der Rückstand schmilzt und löst sich dann in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Schmilzt man die Probe längere Zeit, so verwandelt sie sich in magnetisches Eisenoxyduloxyd. Eine kleine Probe mit Soda auf Kohle zusammengeschmolzen schwärzt feuchtes Silber.

XXIX. Schwefelsaurer Baryt (Schwerspath).

Das fein gepulverte Mineral ist in Wasser und allen Säuren unlöslich.

Man koche eine Messerspitze voll längere Zeit mit gesättigter Sodalösung. Es entsteht schwefelsaures Natron und kohlensaurer Baryt. Dieser wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit verdünnter, warmer Salzsäure auf dem Filter übergossen. Der kohlensaure Baryt wird von der Salzsäure gelöst, die durchfiltrirende Lösung enthält Chlorbarium und zeigt die Reaktionen wie VIII.

Die beim Kochen des Pulvers erhaltene Lösung enthält, neben kohlensaurem Natron, schwefelsaures Natron und gibt nach dem Uebersättigen mit Salzsäure die Reaktionen auf Schwefelsäure (vergl. I, 9).

Schmilzt man schwefelsauren Baryt mit Soda zusammen, so enthält die Schmelze Schwefelnatrium, welches feuchtes Silber schwärzt (vergl. I).

Zweiter Theil.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung.

Die Ermittelung der einzelnen Bestandtheile eines gegebenen Stoffes geschieht durch eine systematische Anwendung bestimmter Reagentien. Nur dadurch lässt sich mit Bestimmtheit feststellen, dass die zu untersuchende Substanz gewisse Bestandtheile enthalte, und dass andere darin fehlen. Es genügt keineswegs, zu zeigen, dass sich dieser oder jener Grundstoff vorfinde, sondern es ist auch nothwendig zu beweisen, dass nur diese und keine anderen Bestandtheile vorhanden sind.

Die Untersuchung einer jeden Substanz zerfällt in zwei Theile, in die der Basen oder electropositiven und die der Säuren oder electronegativen Bestandtheile. Die Feststellung der Basen geht der der Säuren voran, und man hat sich bei der Ermittelung der Säuren zunächst zu überlegen, welche von den Säuren mit Berücksichtigung der sonstigen, bereits erkannten Eigenschaften und Bestandtheile der Substanz vorhanden sein können.

Man beachte besonders Folgendes:

1. In einer in Wasser löslichen Substanz darf man keine Säure suchen, welche mit einer der gefundenen Basen eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet, so schliesst z. B. das Vorhandensein eines Schwermetalles oder alkalischen Erdmetalles in einer in Wasser löslichen Substanz die Gegenwart von Kohlensäure, Phosphorsäure und Borsäure aus. Bei Gegenwart von Baryt oder Bleioxyd darf man in einer in Wasser oder Salzsäure löslichen Substanz nicht auf Schwefelsäure untersuchen.

2. Man achte darauf, dass das zur Auffindung der Säure bestimmte Reagens nicht etwa mit einem der vorhandenen Metalle einen ähnlichen Niederschlag gibt. Um z. B. eine silberhaltige Substanz auf Schwefelsäure zu prüfen, darf man nicht Chlorbarium als Reagens anwenden, weil Chlor mit Silber ebenso wie Baryt mit Schwefelsäure *einen* weissen Niederschlag gibt. In solchem

Falle wäre statt Chlorbarium salpetersaurer Baryt anzuwenden, oder das Silber wäre vor dem Zusatze von Chlorbarium durch Salzsäure zu entfernen.

3. Man hüte sich eine Substanz auf Stoffe zu prüfen, welche man als Reagens vorher zugesetzt hat, z. B. eine in Salzsäure gelöste Substanz auf Chlor zu untersuchen. Es müssen die auf Chlor zu untersuchenden Stoffe in Salpetersäure gelöst werden.

4. Von jedem Reagens setze man zunächst zu der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Tropfen und nur im Fall ein Niederschlag entsteht, etwas mehr zu.

5. Zu einer Flüssigkeit, welche freie Säure enthält, setze man nie Schwefelammonium oder kohlensaures Ammon, sondern erst bis zur völligen Neutralisation Ammoniak (bis die Lösung nach dem Umschütteln nach Ammoniak riecht),gleichgültig, ob dadurch schon ein Niederschlag entsteht oder nicht.

6. Von Schwefelwasserstoffwasser setze man wenigstens das Fünffache des Volumens zu der Lösung, dagegen Schwefelammonium (zu der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit) nur tropfenweise.

Was die Ermittelung der Basen betrifft, so zerfallen diese nach ihrem Verhalten gegen die wichtigsten Reagentien in 5 Gruppen. Diese Hauptreagentien sind folgende 4:

1. Schwefelwasserstoff, 2. Schwefelammonium, 3. kohlensaures Ammon, 4. phosphorsaures Natron.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die 5 Gruppen. Aus der mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Lösung fällt:

Schwefelwasserstoff.		**Schwefel-ammon.**	**Kohlens. Amm.**	**Phosphors. Natr.**	**Keines der vorigen.**
Der Niederschlag		Fe	Ba	Mg	K
ist in Schwefelam.		Mn	Sr		Na
		Ni	Ca		NH_3
löslich.	unlöslich.	Cd			
Sn	Ag	Zn			
As	Hg	Al			
Sb	Cu	Cr			
	Pb				
	Bi				
	Cd				

Diese wie auch die weiter unten angeführten Reagentien werden in unabänderlicher Reihenfolge nach

einander angewandt, und das folgende Reagens erst dann zugesetzt, wenn das vorhergehende entweder keinen Niederschlag bewirkte, oder die durch dasselbe fällbaren Substanzen vollständig ausgefällt und abfiltrirt sind.

Um die gegebene Substanz zu untersuchen, erwärme man höchstens eine kleine Messerspitze voll mit etwa 1/3 Probirglas voll Wasser; löst sich der Stoff dadurch nicht oder nur unvollständig, so erwärme man eine andere ebenso grosse Menge desselben mit 10—15 Tropfen Salzsäure und füge dann ein wenig Wasser hinzu. Wird auch dadurch keine Auflösung bewirkt, so versuche man mit einer dritten Portion eine Lösung in Salpetersäure herzustellen. Man vermeide aber stets einen Ueberschuss dieser Säuren. Wird auch hierdurch keine Lösung bewirkt, so sieht man die Substanz als in Wasser und Säuren unlöslich an. Hiernach können wir alle Verbindungen zweckmässig in drei Abtheilungen bringen:

1. In Wasser lösliche.
2. Nur in Säuren lösliche.
3. Weder in Wasser noch in Säuren lösliche.

Bisweilen wird die Substanz durch Wasser oder durch Säuren nicht gelöst, aber wohl verändert, ein Umstand, welcher sehr zu beachten ist, da dieses für die Erkennung einen wichtigen Fingerzeig geben kann.

Bevor man die Untersuchung auf nassem Wege beginnt, ist es zweckmässig, einige Proben mit dem Löthrohr anzustellen. Diese sogenannten Vorproben geben uns oft wichtige Winke, lassen in vielen Fällen gewisse Stoffe mit aller Bestimmtheit erkennen oder machen das Vorhandensein derselben doch wahrscheinlich.

Vorproben.

1. Man erhitze eine Probe der Substanz (von der Grösse eines kleinen Nadelknopfes) im Glasröhrchen, und achte auf ein erkennbares Sublimat oder entweichendes Wasser.

2. Eine ebenso grosse Menge glühe man im Glasröhrchen mit entwässerter Soda und Kohlenpulver. Enthält die Substanz Wasser, so entferne man dieses vorher durch mässiges und vorsichtiges Erwärmen auf dem Platinblech. Ein entstehender Metallring deutet auf *Arsen oder Quecksilber* (vergl. IX. und XII.).

3. Man erhitze eine kleine Menge der Substanz auf der Kohle vor dem Löthrohr, es entsteht eine Verpuffung, ein charakteristischer Geruch, ein erkennbarer Beschlag (vergl. XVII., XII., V.).

4. Man erhitze eine kleine Menge der Substanz mit trockener Soda auf der Kohle und beachte: den Beschlag, Metallkörner, Schmelze (vergl. I., III., V., VI., VII., XXV.).

Hat man mit Hülfe der im folgenden Abschnitt gegebenen Anleitung die Bestandtheile einer Substanz ermittelt, so ist es zweckmässig einige bestätigende Reaktionen, wie sie in den Uebungsbeispielen angegeben sind, anzustellen. Es ist deshalb bei jedem Stoff auf die entsprechende Nummer der Uebungsbeispiele verwiesen.

Erster Abschnitt.

Untersuchung einfacher Verbindungen.

(Substanzen mit höchstens 1 Base und 1 Säure.)

1. Verbindungen, welche in Wasser löslich sind.

Eine kleine Messerspitze voll der zu untersuchenden Substanz wird in 1/2 Probirglas voll Wasser unter Erwärmen gelöst.

A. Basen.

1.* Zu etwa 1/4 der obigen Lösung setze man 6—8 Tropfen Salzsäure (ein dadurch entstehender Niederschlag deutet auf Blei, Silber oder Quecksilberoxydul) und dann, gleichgültig ob durch die Salzsäure ein Niederschlag entstanden ist oder nicht:

Schwefelwasserstoff.

Es entsteht ein Niederschlag; derselbe wird untersucht nach **1.**

Es entsteht kein Niederschlag **2.***

2.* Im Fall Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringt setze man zu einem andern Theil der ursprünglichen Lösung Salmiak und soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln darnach riecht, und (gleichgiltig ob dadurch ein Niederschlag entsteht oder nicht) einige Tropfen:

Schwefelammonium.

Es ist ein Niederschlag entstanden; derselbe wird untersucht nach . . . . **2.**

Es ist kein Niederschlag entstanden . . . . 3.*

3.* Entsteht auch durch Schwefelammonium kein Niederschlag, so setze man zu einem dritten Theil der ursprünglichen Lösung Salmiak, Ammoniak und:

Kohlensaures Ammon.

Dadurch entsteht ein Niederschlag; derselbe wird untersucht nach . . . . 3.

Dadurch entsteht kein Niederschlag. . . . . 4.*

4.* Gibt die ursprüngliche Lösung mit keinem der genannten Reagentien einen Niederschlag, so füge man zu der mit kohlensaurem Ammon und Ammoniak versetzten Lösung, welche nach Ammoniak riechen muss, einige Tropfen:

Phosphorsaures Natron.

Es entsteht ein Niederschlag . . . . 4.

Es entsteht (auch nach dem Schütteln) kein Niederschlag; dann untersucht man die Lösung weiter nach. . . . . 5.

---

1. Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag ist:

1. weiss; der Niederschlag rührt entweder von ausgeschiedenem Schwefel her und dann ist wahrscheinlich ein Eisenoxydsalz vorhanden, (vergl. IV. 7) oder er kann bei Gegenwart von zu wenig freier Säure Schwefelzink sein, (vergl. II. 1), die Untersuchung geschieht dann nach . . . . 2.

2. gelb oder gelbroth und kann Cadmium, Zinn, Arsen oder Antimon enthalten. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wird erwärmt und so lange stehen gelassen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird so viel als möglich abgegossen und der Niederschlag mit 10—15 Tropfen gelbem Schwefelammonium längere Zeit erwärmt.

a) Der Niederschlag löst sich nicht, die Substanz gibt mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt einen regenbogenfarbigen Beschlag (vergl. XXV) . . . . Cadmium.

b) Der Niederschlag löst sich: Zinn, Arsen oder Antimon.

α) Die ursprüngliche Lösung trübt sich auf Zusatz von vielem Wasser. Die Substanz gibt vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda erhitzt einen weissen Beschlag. (vergl. XI.) . . . Antimon

β) Die Substanz gibt vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt Knoblauchgeruch; der durch Schwefelwasserstoff erhaltene gelbe

Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammon beim Erwärmen auf. (vergl. XII.) . . . . Arsen

γ) In der ursprünglichen Lösung ensteht auf vorherigen Zusatz des 3fachen Vol. gesättigter Lösung von Oxalsäure durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag (vergl. X.) . . . . Zinn.

3) schwarz oder braun und kann enthalten Zinn, Blei, Kupfer, Wismut, Quecksilber, Silber.

a) der Niederschlag löst sich beim Erwärmen in gelbem Schwefelammonium, in welcher Lösung Salzsäure einen gelben Niederschlag bewirkt (X.) . . . . Zinn (Oxydul)

b) die ursprüngliche Lösung gibt mit vielem Wasser eine weisse Trübung (VII.) . . . . Wismut

c) dieselbe gibt mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag (V.) . . . . Blei

d) die ursprüngliche Lösung gibt mit Salzsäure einen weissen Niederschlag:

α) welcher sich in Ammoniak löst (XXI.) . . . . . Silber

β) welcher sich durch Ammoniak schwärzt (IX.).
Quecksilber (Oxydul)

e) die ursprüngliche Lösung (blau oder grün) gibt mit Ammoniak eine blaue Färbung (I.) . . . . Kupfer

f) dieselbe gibt mit Kali einen gelben Niederschlag, ein Stückchen blankes Kupfer wird in der verdünnten Lösung weiss (IX.)
Quecksilber (Oxyd)

2. Der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag ist:

1. schwarz und kann enthalten Eisen, Nickel oder Kobalt.

a) der Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, die verdünnte Lösung gibt mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag . . . . Eisen

b) dieses ist nicht der Fall, aber kohlensaures Natron gibt in der ursprünglichen Lösung:

α) einen rosenrothen Niederschlag, die Substanz färbt die Boraxperle blau (XXVII.) . . . . Kobalt

β) einen hellgrünen Niederschlag (XXVI.) . . . . . Nickel

2. hellfarben:

a) die Substanz gibt mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grüne Schmelze (III.) . . . . Mangan

b) die Substanz gibt mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine gelbe Schmelze (XXII.) . . . . Chrom

c) die ursprüngliche Lösung gibt mit Kali einen weissen oder grauweissen Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Kali auflöst. In dieser Lösung entsteht:

α) durch Schwefelwasserstoff ein weisser Niederschlag (II.) Zink

β) durch Schwefelwasserstoff nichts, aber durch Salmiak ein weisser Niederschlag (XIII.) . . . . Thonerde.

Anm. Ist die Lösung in Kali nicht völlig klar, so filtrire man dieselbe vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Salmiak und erwärme nach deren Zusatz.

3. Der durch kohlensaures Ammon entstandene weisse Niederschlag kann enthalten: Kalk, Baryt oder Strontian.

Die ursprüngliche Lösung gibt:

1. mit Gipswasser einen weissen Niederschlag.

a) der sofort entsteht. Chromsaures Kali mit Ammoniak versetzt gibt einen gelben Niederschlag (VIII.) . . . . . Baryt,

b) der erst nach einiger Zeit entsteht. Chromsaures Kali mit Ammoniak gibt keinen Niederschlag, die Substanz färbt die Flamme roth (XV.) . . . . Strontian.

2. mit Gipswasser nichts, oxalsaures Ammon fällt weissen, oxalsauren (XIV.) . . . . Kalk.

4. Die ursprüngliche Lösung, welche mit den vorhergehenden Reagentien keine Veränderung zeigt, gibt mit überschüssigem Ammoniak und phosphorsaurem Natron einen (oft erst nach dem Schütteln deutlichen) Niederschlag (XIX.) . . . Magnesia.

5. Die ursprüngliche Substanz, welche mit den vorhergehenden Reagentien keinen Niederschlag gibt,

1. wird mit Kali gekocht, der Geruch zeigt. . . Ammoniak.

2, wird an einem Platindraht in die Flamme gebracht. Dieselbe färbt sich

a) gelb (XX.) . . . . Natron.

b) violett (XVII.) . . . . Kali.

B. Säuren.

1. Man übergiesse die ursprüngliche Substanz mit Salpetersäure oder Salzsäure und erwärme mässig. Die Flüssigkeit braust auf, es entweicht

1. ein farbloses, geruchloses Gas (XIV.) . . Kohlensäure

2. ein nach Schwefelwasserstoff riechendes Gas, welches mit Bleilösung getränktes Papier schwärzt, dann enthält die Substanz ein (XXVIII.) . . . . Schwefelmetall

2. Zu der mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten und stark verdünnten ursprünglichen Lösung füge man Chlorbarium, ein weisser Niederschlag zeigt (I., 9) . . . . . Schwefelsäure.

3. Man betupfe ein Körnchen der Substanz mit conc. Schwefelsäure und bringe dasselbe am Platindraht an den Saum der Flamme. Wird diese grün gefärbt, so ist zugegen (XXIII.) Borsäure.

4. Zu der ursprünglichen Lösung setze man Salmiak, Ammoniak und schwefelsaure Magnesia. Ein weisser Niederschlag (oft erst nach dem Schütteln) zeigt (XX.) . . . . . . Phosphorsäure.

5. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd:

1. einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher sich in Ammoniak leicht löst (VIII., 8) . . . . Chlor,

2. einen gelblichen Niederschlag, welcher sich in Ammoniak nicht löst. Die Lösung färbt sich mit Stärkekleister auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter, rother Salpetersäure blau (XXIV.) Jod.

Anm. Enthält die Lösung ein Metall, welches durch Ammoniak gefällt wird, so muss dieses vor dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd auf geeignete Weise fortgeschafft werden.

6. Bleiben obige Reaktionen erfolglos, so übergiesse man ein wenig der ursprünglichen Substanz mit conc. Schwefelsäure (gleichgültig, ob dadurch ein Niederschlag entsteht oder nicht), setze Kupferdrehspäne zu und erwärme.

Oder man setze zu einigen Tropfen der ursprünglichen Lösung etwas Salzsäure und einige Tropfen Indigolösung und erwärme.

Das Auftreten rothbrauner Dämpfe mit dem bekannten Geruch im ersten, sowie die Entfärbung der Flüssigkeit im zweiten Falle zeigen . . . . Salpetersäure.

2. Verbindungen, welche nur in Säuren löslich sind.

Löst sich die Substanz nicht in Wasser, so übergiesse man eine kleine Messerspitze voll derselben mit 10 bis 15 Tropfen Salzsäure, erwärme längere Zeit. Erfolgt völlige Auflösung, so füge man etwas Wasser hinzu. Bleibt etwas ungelöst, so setze man noch einige Tropfen Salzsäure zu und erwärme bis zum Kochen. Die so erhaltene Auflösung wird auf dieselbe Weise untersucht, wie es im Vorhergehenden für die schon in Wasser löslichen Substanzen angegeben ist, wobei noch zu bemerken ist, s ein durch das Wasser entstehender Niederschlag auf Wismut : *Antimon* deutet. Das obige Verfahren erleidet aber dann

eine Abänderung, wenn der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag hellfarben ist, da derselbe dann entweder eines der oben S. 33 unter **2**. genannten Metalle oder eine der unter **3**. und **4**. genannten alkalischen Erden enthalten kann, falls dieselben an Phosphorsäure oder Borsäure gebunden sind. Man erlangt über das Vorhandensein von Phosphorsäure Gewissheit, indem man 1 oder 2 Tropfen der ursprünglichen Lösung mit Wasser verdünnt, einige Tropfen Salpetersäure und dann molybdänsaures Ammon zusetzt; färbt sich die Flüssigkeit nach dem Erwärmen gelb, so ist Phosphorsäure vorhanden. (vergl. XX. 3.) Um auf Borsäure zu prüfen betupfe man eine kleine Menge der Substanz mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure und bringe diese Masse am Platindraht an den Saum der Flamme, eine grüne Färbung zeigt Borsäure. (vergl. XXIII.)

Das unter **2**. S. 34 angegebene Verfahren modificirt sich dann folgendermassen:

2. Der durch Schwefelammonium und Ammoniak entstandene Niederschlag ist:

1. schwarz, derselbe kann enthalten Eisen, Nickel oder Kobalt und wird untersucht nach **2**. 1. S. 34.

2. weiss oder hellfarben. Man setze zur ursprünglichen Lösung verd. Schwefelsäure und Alkohol. Es entsteht:

A. kein Niederschlag.

a) b) und c) Man untersucht die Lösung auf Mangan, Chrom, Zink und Thonerde nach **2**. 2. a) b) und c) S. 34.

d) die ursprüngliche Lösung gibt mit Kali einen weissen Niederschlag, der sich in mehr Kali nicht löst. . . . Magnesia,

B. ein weisser Niederschlag. Die Substanz enthält dann Baryt, Kalk oder Strontian an Phosphorsäure oder Borsäure gebunden. In der verdünnten ursprünglichen Lösung entsteht durch verd. Schwefelsäure:

a) sogleich ein Niederschlag . . . . Baryt,

b) erst nach tüchtigem Schütteln ein Niederschlag und die Substanz färbt (mit Salzsäure betupft) die Flamme roth Strontian,

c) kein Niederschlag, derselbe entsteht aber auf Zusatz von Alkohol . . . . Kalk,

Entsteht durch Schwefelammonium kein Niederschlag, so geht man zu **3**. und **4**. S. 35. über. Da alle Verbindungen der Alkalien in Wasser löslich sind, so bleibt **5**. ganz unberücksichtigt.

Das Seite 35 unter B. angegebene Verfahren zur Prüfung auf *die Säuren ist* auch hier im Allgemeinen dasselbe.

die Nachweisung der Phosphorsäure, (falls man die oben angegebene Probe mit molybdänsaurem Ammon nicht für hinreichend hält), des Chlors und Jods erfährt eine kleine Abänderung. Nachdem man sich von der Abwesenheit des Schwefels, der Kohlen-, Salpeter-, Bor-und Schwefelsäure (vergl. S. 35. B.) überzeugt hat, verfährt man auf folgende Weise:

Ist das gefundene Metall eines der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle oder Eisen, Nickel, Cobalt, Mangan, Zink, so entferne man dieses zuerst durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. In der abfiltrirten Lösung weist man die Phosphorsäure mit Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurer Magnesia nach. S. 36 B. 4.

Ist die gefundene Base Thonerde oder Chromoxyd, so setze man zu der Lösung Weinsteinsäure und übersättige mit Ammoniak. Ein Niederschlag mit schwefelsaurer Magnesia zeigt darin

Phosphorsäure

Ist die Base Kali, Baryt oder Strontian, so entferne man diese durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Im Filtrat zeigt sich die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia. S. 36. 4.

Ist die Base endlich Magnesia, so betröpfele man die ursprüngliche, feste Substanz mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Färbt sich dieselbe gelb, so ist Phosphorsäure vorhanden.

Zur Nachweisung von Chlor und Jod ist es erforderlich die Substanz in Salpetersäure zu lösen, salpetersaures Silberoxyd bewirkt dann einen käsigen Niederschlag, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und von dem durchbohrten Filter abgespült sich

a) in Ammoniak bei gelindem Erwärmen löst . . . Chlor,
b) in Ammoniak nicht löst . . . . Jod.

Bei dem Auflösen der Substanz in Salzsäure achte man darauf, ob sich beim Kochen Chlor entwickelt, in diesem Fall enthält die Substanz entweder ein Superoxyd oder ein chromsaures Salz (vergl. VI., XVIII. und XXII.).

3. Verbindungen, welche in Wasser und Säuren schwer oder unlöslich sind.

Es gehören hierher die Verbindungen der Schwefelsäure mit Kalk, Baryt, Strontian und Bleioxyd, Chlor- und Jodsilber, geglühtes Chromoxyd und ebenso Kohle und Schwefel. Letztere beiden werden leicht an der Farbe und vor dem Löthrohr erkannt.

Man übergiesse die feste Substanz mit Schwefelammonium:

1. dieselbe bleibt unverändert:

a) sie ist grün und gibt mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine gelbe Schmelze . . . . Chromoxyd,

b) dieselbe ist weiss, dann koche man eine kleine Messerspitze voll des feinen Pulvers mit concentrirter Sodalösung während 10 Minuten, giesse die überstehende Lösung ab und koche nochmals mit Sodalösung, filtrire, wasche den Rückstand auf dem Filter aus und übergiesse ihn mit verdünnter Salzsäure, die durchlaufende Flüssigkeit prüfe man auf Kalk, Baryt und Strontian, die zuerst abgegossene Flüssigkeit auf Schwefelsäure (vergleiche Seite 36.)

2. dieselbe wird schwarz:

die Substanz gibt mit Soda auf der Kohle geschmolzen:

a) ein dehnbares Metallkorn und eine feuchtes Silber schwärzende Schmelze . . . . Schwefelsaures Bleioxyd.

b) ein Metallkorn und eine Schmelze, welche feuchtes Silber nicht schwärzt. Dann schmelze man eine Probe der Substanz mit Soda auf dem Platinblech, löse die Schmelze in Wasser, filtrire. Den gut ausgewaschenen Rückstand löse man in Salpetersäure und prüfe mit Salzsäure auf Silber. Das Filtrat wird mit Salpetersäure übersättigt und auf Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd oder auf Jod mit Stärkekleister und verdünnter, rother Salpetersäure geprüft.

Zweiter Abschnitt.

Untersuchung zusammengesetzter Substanzen.

Salzgemische, welche im Wasser oder in Säuren löslich sind.

Es wird angenommen, dass von den früher behandelten Elementen und Verbindungen Chrom und Strontian gar nicht und von Zinn, Antimon und Arsen, sowie von Nickel und Kobalt nur je ein Metall in dem Gemenge enthalten ist.

A. Basen.

Eine kleine Messerspitze voll der Substanz wird mit 1/3 Reagenglas voll Wasser erwärmt, und wenn Lösung erfolgt, mit einig

6—10 Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure versetzt. Ist die Substanz in Wasser unlöslich, so erwärme man eine kleine Messerspitze voll derselben mit Salz- oder Salpetersäure, wie S. 36 angegeben.

Zu dem dritten Theil dieser Lösung setze man etwas

Schwefelwasserstoff.

Entsteht dadurch ein Niederschlag, so setze man so lange Schwefelwasserstoff zu, bis die Lösung nach dem Umschütteln deutlich darnach riecht, erwärme und filtrire. Der Niederschlag kann Arsen, Antimon, Zinn, Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber, Wismut und Cadmium, die durchlaufende Flüssigkeit, das Filtrat, die übrigen Schwermetalle, alkalischen Erdmetalle, Erdmetalle und Alkalimetalle enthalten.

Der Niederschlag wird durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem Wasser auf den Filter ausgewaschen und untersucht nach . . . . **1.**

Zu dem Filtrat füge man noch etwas Schwefelwasserstoff, um sich zu vergewissern, dass alle dadurch fällbaren Metalle entfernt sind, dann übersättige man dasselbe mit Ammoniak (gleichgültig, ob dadurch ein Niederschlag entsteht oder nicht) und füge einige Tropfen

Schwefelammonium zu.

Entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, so übersättige man ein zweites Drittel der ursprünglichen Lösung mit Ammoniak und füge dann Schwefelammonium hinzu.

Der entstandene Niederschlag kann enthalten Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Aluminium und, falls Phosphorsäure oder Borsäure in der Substanz, auch Kalk, Baryt und Magnesia. Derselbe wird mit der Flüssigkeit erwärmt, abfiltrirt, sehr gut ausgewaschen und untersucht nach . . . . **2.**

Zu dem Filtrat oder im Fall durch Schwefelammonium kein Niederschlag entstand, zu der mit Schwefelammonium versetzten Lösung füge man

Kohlensaures Ammon.

Ein dadurch bewirkter Niederschlag, welcher Baryt und Kalk nthalten kann, wird abfiltrirt und untersucht nach . . . . . **3.**

Das Filtrat von diesem Niederschlag, oder im Fall kein

Niederschlag entstand, die mit kohlensaurem Ammon versetzte Lösung untersucht man mit Ammoniak und

Phosphorsaurem Natron.

Den dadurch entstehenden Niederschlag siehe . . . . . 4.
Die Untersuchung auf Alkalien geschieht nach . . . 5. u. 6.

---

1. Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag ist:

1. weiss von ausgeschiedenem Schwefel, dies deutet auf ein Eisenoxydsalz. (vergl. S. 33.)

2. gelb, braun oder schwarz. Derselbe wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, die Spitze des Filters mit einem Hölzchen durchbohrt und der Niederschlag durch Aufspritzen von Wasser in ein untergestelltes Probirglas gespült. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit wird abgegossen und derselbe mit gelbem Schwefelammonium erwärmt. Dadurch löst sich der Niederschlag entweder vollständig oder theilweise oder gar nicht.

Löst sich der Niederschlag vollständig, so ist nur eines der Metalle Arsen, Zinn oder Antimon vorhanden. Die Untersuchung geschieht nach . . . . A.

Löst sich derselbe nicht oder nur theilweise, so wird das Ungelöste abfiltrirt. Das Filtrat wird untersucht nach . . . . . A.

Der Rückstand wird untersucht nach . . . . B.

A. Das Filtrat oder die durch Schwefelammonium erhaltene Auflösung wird mit Wasser stark verdünnt und mit Salzsäure übersättigt. Der dadurch entstehende Niederschlag ist:

a) weiss von ausgeschiedenem Schwefel, herrührend von zersetztem Schwefelammonium.

b) gelb oder röthlich und kann enthalten Zinn, Arsen oder Antimon. Derselbe wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und zur Hälfte von dem durchbohrten Filter gespült. Man lässt den Niederschlag sich zu Boden senken, giesst die überstehende Flüssigkeit so viel als möglich ab und löst den Niederschlag durch Kochen mit wenig Königswasser. Die Lösung wird in 3 Theile getheilt. Zu einem Theil setzt man das 3fache Vol. Oxalsäurelösung und Schwefelwasserstoff.

α) Es entsteht kein Niederschlag . . . . Zinn.
β) Es entsteht ein Niederschlag: Arsen oder Antimon.

1. *Zu dem 2. Theil* der Lösung setzt man Schwefelwasserstoff,

der Niederschlag löst sich beim Erwärmen mit kohlensaurem Ammon. Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag gibt auf der Kohle vor dem Löthrohr Knoblauchgeruch . . . Arsen.

2. Der 3. Theil der Lösung trübt sich mit vielem Wasser, der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag gibt vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt einen starken, weissen Beschlag Antimon.

Anm. Bisweilen senkt sich der durch Schwefelwasserstoff erhaltene und vom durchbohrten Filter abgespülte Niederschlag nur sehr langsam, ein Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Erwärmen kürzt die eit des Absetzens erheblich.

Anm. Um Arsen, Antimon und Zinn neben einander nachzuweisen, wird der obige Niederschlag abfiltrirt, gut gewaschen, vom durchbohrten Filter abgespült und mit kohlensaurem Ammon gelinde erwärmt. Ein dann bleibender Rückstand wird abfiltrirt.

1. Das Filtrat gibt mit Salzsäure übersättigt einen gelben Niederschlag, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt sich unter Verbreitung von Knoblauchgeruch verflüchtigt . . . . Arsen.

2. Der Rückstand wird ausgewaschen, vom Filter abgespült, in möglichst wenig Königswasser gelöst und durch ein Stückchen hineingeworfenes Zink werden die Metalle reducirt. Das überschüssige Zink wird entfernt, die pulvrigen Metalle (Zinn und Arsen) werden durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser ausgewaschen und dann mit conc. Salzsäure gekocht. Zinn löst sich, Antimon bleibt zurück.

a) In der abgegossenen mit Wasser verdünnten Lösung bringt ein Tropfen Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag hervor . . . . Zinn.

b) der schwarze pulvrige Rückstand wird in Königswasser gelöst, und die Lösung mit vielem Wasser verdünnt. Eine weisse Trübung zeigt . Antimon.

B. Die durch Schwefelammonium ungelöst gebliebenen Schwefelmetalle werden gut ausgewaschen, von dem durchbohrten Filter abgespült und, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, mit wenig concentrirter Salpetersäure gekocht. Die Schwefelmetalle lösen sich unter Abscheidung von oben schwimmendem, zusammengeballtem, schmutziggelbem Schwefel vollständig, oder es bleibt ein schwarzer oder grauer, pulvriger, rasch zu Boden sinkender Rückstand.

a) Der Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen, vom durchbohrten Filter gespült und in möglichst wenig Königswasser gelöst. Ein in die mit etwas Wasser verdünnte Lösung getauchtes Kupferspänchen färbt sich weiss . . . . Quecksilber.

b) die von dem ausgeschiedenen Schwefel oder von dem schwarzen Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit gibt mit verdünnter [illegible]wefelsäure und etwas Alkohol einen weissen Nieder-[illegible] . . . . Blei.

c) das Filtrat von b) oder, falls durch Schwefelsäure kein Niederschlag entstand, diese Flüssigkeit selbst, gibt mit Salsäure einen weissen, käsigen Niederschlag . . . . Silber.

d) das Filtrat von c) oder falls durch Salzsäure kein Niederschlag entstand, diese Flüssigkeit selbst wird mit möglichst wenig Ammoniak übersättigt, es entsteht dadurch

α) eine blaue Lösung . . . . Kupfer.

β) (mit oder ohne blaue Lösung) ein weisser Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, durch Uebergiessen mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Filter gelöst. In dieser Lösung entsteht dann durch Wasser ein weisser Niederschlag . . Wismut.

e) die ammoniakalische Lösung kann (neben Kupfer) noch Cadmium enthalten, dann entsteht in derselben durch Kali beim Erwärmen ein weisser Niederschlag, welcher abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird . . . . Cadmium.

Anm. 1. Enthielt die Lösung viel freie Säure, so dass in der ammoniakalischen Lösung viel Ammonsalz enthalten ist, so fällt man das Cadmium (auch selbst mit Kupfer) durch Schwefelwasserstoff und erkennt es vor dem Löthrohr (vergl. XXV). Bei Abwesenheit von Kupfer kann man das Cadmium in der von Wismut abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit direkt durch Schwefelwasserstoff nachweisen.

Anm. 2. Enthielt die Substanz eine grosse Menge der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, so dass nach Zusatz von Schwefelwasserstoff-Wasser die Lösung sehr verdünnt ist, dann dampfe man dieselbe vor dem Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium im Porzellanschälchen ein.

2. Der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, durch Uebergiessen mit heissem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter mit möglichst wenig heisser verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) übergossen. Die durchlaufende Flüssigkeit wird wiederholt auf das Filter zurückgegossen, nachdem man dieselbe jedesmal bis zum Kochen erhitzt hat. Dadurch wird der Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung klar. Bleibt auf dem Filter ein schwarzer Rückstand, so ist entweder Kobalt oder Nickel vorhanden.

1. Auf dem Filter bleibt ein schwarzer Rückstand.

a) eine kleine Probe desselben färbt die Boraxperle blau Kobalt.

b) der ausgewaschene Niederschlag wird von dem durchbohrten Filter abgespült und in Salpetersäure gelöst, in dieser Lösung bewirkt kohlensaures Natron einen hellgrünen Niederschlag

Nickel.

Anm. Um Kobalt und Nickel neben einander zu erkennen, ist der einzig sichere Weg folgender: der schwarze Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit mit Kali schwach übersättigt, eine Lösung von salpetrigsaurem Kali zugesetzt und mit Essigsäure angesäuert. Ein nach einiger Zeit entstehender Niederschlag von salpetrigsaurem Kali-Kobaltoxyd wird abfiltrirt und im Filtrat das Nickel durch kohlensaures Natron nachgewiesen.

2. Die durchfiltrirte Flüssigkeit wird, falls der Niederschlag schwarz war, mit einigen Tropfen Salpetersäure gekocht, um das möglicherweise vorhandene Eisen in Oxyd überzuführen, weshalb der Zusatz von Salpetersäure unterbleibt, falls der Niederschlag nicht schwarz war. Wenige Tropfen der Lösung werden mit Wasser verdünnt und mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure geprüft (vergl. XX. 3. S. 23.):

Es entsteht kein gelber Niederschlag . . . . A.

Es entsteht ein gelber Niederschlag oder die Lösung färbt sich gelb (Phosphorsäure vorhanden) . . . . B.

A. Zu der Lösung wird Kali im Ueberschuss gesetzt, ein bleibender Niederschlag kann enthalten Mangan und Eisen, die Lösung Zink und Aluminium.

a) der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und eine kleine Probe desselben mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen. Die Schmelze wird grün . . . . Mangan.

Der grössere Theil wird in verdünnter Salzsäure gelöst, in der Lösung entsteht durch Blutlaugensalz ein dunkelblauer Niederschlag Eisen.

b) Das alkalische Filtrat wird zu einem Theil mit Salmiak versetzt, ein Niederschlag zeigt . . . . Thonerde.

Zum andern Theil setzt man Schwefelwasserstoff, ein Niederschlag zeigt . . . . Zink.

Anm. Da das Kali meist nicht ganz klar ist, so filtrire man vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Salmiak und erwärme die Flüssigkeit nach dem Zusatz dieser Reagentien mässig. Dadurch ballt sich der entstandene Niederschlag zusammen und ist leichter zu erkennen.

B. Ist durch molybdänsaures Ammon Phosphorsäure nachgewiesen, so kann die Lösung ausser den unter A. genannten Metallen noch Calcium, Barium, Magnesium enthalten.

a) Man setzt zur Lösung verdünnte Schwefelsäure. Ein Niederschlag zeigt . . . . Baryt.

b) Der Niederschlag wird abfiltrirt und zum Filtrat Alkohol *gesetzt.* Niederschlag . . . . Kalk.

c) das Filtrat von b) wird mit überschüssigem Kali längere Zeit erhitzt. Ein bleibender Niederschlag wird abfiltrirt.

α) Das Filtrat kann Zink und Thonerde enthalten und wird untersucht wie oben A. b).

β) der Niederschlag kann enthalten Eisen, Mangan und Magnesia:

Ein kleiner Theil desselben wird durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Mangan untersucht.

Der grössere Theil des Niederschlags wird auf dem Filter gut ausgewaschen und durch Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung theilt man in 2 Theile:

Zum ersten Theil setzt man Blutlaugensalz, ein blauer Niederschlag zeigt . . . . Eisen.

Zum zweiten Theil wird Ammoniak und Schwefelammonium gesetzt, ein Niederschlag (Schwefeleisen und Mangan) abfiltrirt und zum Filtrat phosphorsaures Natron gefügt, ein weisser Niederschlag zeigt . . . . Magnesia.

Anm. Chrom läst sich in einem Salzgemenge bei Abwesenheit von Mangan am besten nachweisen, wenn man etwas von dem durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag mit Soda und Salpeter auf Platinblech schmilzt. Ist Chrom vorhanden, so ist die Schmelze gelb, und die Auflösung derselben in Wasser ist gleichfalls gelb gefärbt.

3. Der durch kohlensaures Ammon erhaltene Niederschlag wird auf dem Filter ausgewaschen und durch Uebergiessen mit verdünnter, warmer Salzsäure gelöst, zu der Lösung setzt man verdünnte Schwefelsäure:

1. Es entsteht dadurch sofort ein Niederschlag . . . Baryt.
2. Der Niederschlag wird abfiltrirt und zum Filtrat Ammoniak und Oxalsäure gesetzt, ein Niederschlag zeigt . . Kalk.

4. Der durch Ammoniak und phosphorsaures Natron entstandene Niederschlag ist phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Anm. Vor dem Zusatz des phosphorsauren Natrons überzeuge man sich durch Ammoniak und Oxalsäure, dass die alkalischen Erden (Baryt und Kalk) völlig ausgefällt sind.

5. Zur Untersuchung auf Ammoniak koche man die ursprüngliche, feste Substanz mit Kali. Durch den Geruch oder feuchtes rothes Lackmuspapier erkennt man . . . . Ammoniak.

6. Zur Untersuchung auf Kali und Natron entferne man aus einem Theil der ursprünglichen Lösung nach einander durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaures Ammon

alle durch diese Reagentien fällbaren Stoffe, verdampfe die Lösung zur Trockne im Porcellanschälchen und erhitze den Rückstand so lange, bis alle Ammonsalze verflüchtigt sind. Ein dann bleibender Rückstand

1. färbt die Flamme gelb . . . . Natron.
2. färbt die Flammė violett . . . . Kali.

Anm. Ist Kali und Natron vorhanden, so wird die Flamme gelb gefärbt; um das Kali neben Natron nachzuweisen, löse man den Rückstand in wenigen. Tropfen warmen Wassers, filtrire, setze zu dem Filtrat 1 oder 2 Tropfen Sodalösung und dann Weinsteinsäure. Ein Niederschlag, welcher oft erst beim Schütteln deutlich wird, zeigt . . . . Kali

B. Säuren.

Die Untersuchung der Salzgemische auf Säuren geschieht in derselben Weise, wie es bei der Analyse der einfachen Verbindungen S. 35 und S. 38 auseinander gesetzt ist. Nur hat man hier ganz besonders auf die Seite 29 und 30 gegebenen Vorschriften Rücksicht zu nehmen.

1. Durch Erwärmen mit Salzsäure erkennt man wie S. 35 Kohlensäure und Schwefelmetalle.

2. Durch Erhitzen der Substanz mit conc. Schwefelsäure und Kupferdrehspänen oder mit Salzsäure und Indigolösung erkennt man Salpetersäure.

3. Zu der mit Salzsäure versetzten, stark verdünnten Lösung setzt man Chlorbarium, ein weisser Niederschlag zeigt Schwefelsäure.

Anm. Entsteht durch Salzsäure ein Niederschlag, so ist derselbe vor dem Zusatz von Chlorbarium abzufiltriren.

4. Zur Nachweisung von Borsäure entferne man durch Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure und Alkohol diejenigen Verbindungen, welche die Flamme färben (Kupfer, Baryt, Kalk), dampfe die Lösung zur Trockne, benetze den Rückstand mit Schwefelsäure und bringe ihn am Platindraht an den Saum der Flamme, eine grüne Färbung zeigt . . . . Borsäure.

5. Zur Nachweisung von Chlor und Jod löst man die Substanz in Salpetersäure, setzt zur verdünnten Lösung salpetersaures Silberoxyd und filtrirt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird *vom Filter* gespült, mit Ammoniak übergossen und wenig erwärmt. *Der Niederschlag* löst sich

a) vollständig, nur . . . . Chlor.

b) nicht vollständig. Der Rückstand wird abfiltrirt und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt, ein Niederschlag zeigt Chlor. Zur ursprünglichen, stark verdünnten Lösung werden 1 oder 2 Tropfen rother, rauchender Salpetersäure und etwas Stärkekleister gesetzt, (vergl. XXIV. 4, S. 26) eine blaue Färbung zeigt Jod.

6. Zur Nachweisung von Phosphorsäure verdünnt man 1 Tropfen der ursprünglichen Lösung mit Wasser, fügt einige Tropfen Salpetersäure und molybdänsaures Ammon zu und erwärmt, ein gelber Niederschlag oder eine gelbe Färbung zeigt Phosphorsäure.

Oder man entfernt durch Schwefelwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure und Alkohol die dadurch fällbaren Elemente, kocht die abfiltrirte Lösung mit überschüssiger conc. Kalilauge und filtrirt wieder. Das Filtrat übersättigt man mit Weinsteinsäure und dann mit Ammoniak und fügt schwefelsaure Magnesia zu: ein Niederschlag zeigt . . . . Phosphorsäure.

Wenn die zu analysirende Substanz eine Legirung ist, so fällt selbstverständlich die Untersuchung auf Säuren fort, auch hat man auf die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden nicht Rücksicht zu nehmen, da diese in Legirungen selten vorkommen. Zur Aufschliessung der Legirung wendet man concentrirte Salpetersäure an, mit welcher man einige möglichst zerkleinerte Stückchen so lange erwärmt, bis das Metall verschwunden ist.

Bleibt dabei ein weisser Rückstand, so ist derselbe Zinn- oder Antimonoxyd, welche man abfiltrirt, auswäscht, durch Kochen mit Salzsäure löst und, wie S. 41 angegeben, erkennt.

Die Lösung der Legirung in Salpetersäure, welche die noch sonst vorhandenen Metalle enthält, wird mit etwas Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, ein käsiger Niederschlag zeigt Silber. Derselbe wird durch Filtriren entfernt und zu der Flüssigkeit etwas verd. Schwefelsäure und Alkohol gesetzt, ein dadurch bewirkter Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoff und darauf mit Schwefelammonium auf die übrigen Metalle in der oben beschriebenen, gewöhnlichen Weise untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeitsverhältnisse der wichtigern Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Jod und den häufiger vorkommenden Säuren zusammengestellt. Es bedeutet:

1 In Wasser löslich.
2 In Wasser unlöslich, in Salz- oder Salpetersäure löslich.
3 In Wasser und Säure unlöslich.
1—2 In Wasser schwer, in Säuren leicht löslich.
1—3 In Wasser und in Säuren schwer löslich.
2—3 In Wasser unlöslich, in Säuren schwer löslich.

	K	Na	NH_4	Ba	Sr	Ca	Mg	Al	Mn	Fe	Fe_2	Co
Sauerstoff	1	1	1	1	1	1—2	2	2	2	2	2	2
Schwefel	1	1	1	1	1	1—2	2		2	2		2
Chlor	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Jod	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1
Schwefels.	1	1	1	3	3	1—3	1	1	1	1	1	1
Salpeters.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kohlens.	1	1	1	2	2	2	2		2	2		2
Phosphors.	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Arsenige S.	1	1	1	2	2	2	2			2	2	2
Chroms.	1	1	1	2	1—2	1—2	1	2	1		1	2
Borsäure	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Oxalsäure	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1—2	1—2	2

	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Bi	Hg	Ag	Cr_2	Sn	As	Sb
Sauerstoff	2	2	2	2	2	2	2	2	2 u. 3	2 u. 3	1—2	2
Schwefel	2	2	2	2	2	2	2	2		2	2	2
Chlor	1	1	1	1—3	1	2	1 u. 3	3	1 u. 3	1	1	2
Jod	1	1	1	1—3			2	3		1	1	
Schwefels.	1	1	1	3	1	2	2	1	1			2
Salpeters.	1	1	1	1	1	2	1	1	1			
Kohlens.	2	2	2	2	2	2	2	2				
Phosphors.	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
Arsenige S.	2	2	2	2	2	2	2	2				
Chroms.	2	2	2	2—3	2	2	2	2				2
Borsäure	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
Oxalsäure	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2		

Druck von W. Drugulin in Leipzig.

